ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

IC. BAND, 3./4. HEFT

MIT 13 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Ausgegeben am 17. November 1921

Inhalt.

Seite

Maximilian Camillo Neuburger, Die Isotopie der Radioelemente und das Meitnersche Kernmodell 161

Maximilian Camillo Neuburger, Die Berechnung von Verzweigungsverhältnissen bei dualem α-Zerfall und das Meitnersche Kernmodell 168

Wilh. Windisch und *Phil. Osswald*, Über Dissoziation und Oberflächenaktivität wässriger Fettsäurelösungen. Mit 3 Figuren im Text 172

J. N. Brönsted und *G. von Hevesy*, Über die Trennung der Isotopen des Quecksilbers. Mit 5 Figuren im Text 189

A. Wohl, Untersuchungen über die Zustandsgleichung. II. Die Hauptzustandsgleichung 207

A. Wohl, Untersuchungen über die Zustandsgleichung. III. Die Hauptzustandsgleichung und die Zustandsgleichungen der Einzelstoffe 226

A. Wohl, Untersuchungen über die Zustandsgleichung. IV. Die Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten. (Zustandsgleichung stark verdichteter Stoffe) 234

K. Becker und *W. Jancke*, Röntgenspektroskopische Untersuchungen an organischen Verbindungen. I. 242

K. Becker und *W. Jancke*, Röntgenspektroskopische Untersuchungen an organischen Verbindungen. II 267

D. Reichinstein, Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt, ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum. II. Mitteilung. Nach gemeinsam mit F. Klement ausgeführten Versuchen. (Mit 4 Figuren im Text) 275

Anton Skrabal und *Anton Schiffrer*, Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale 290

Bücherschau.

Alfred Philippson, Grundzüge der allgemeinen Geographie I. Bd. 314

Heinr. Biltz und Wilh. Biltz, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie. Dritte und vierte Aufl. 315

A. Smits, Die Theorie der Allotropie 316

Emil Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie. I. u. II. Teil, vierte, neubearb. Aufl. 317

M. H. Fischer, Oedema and Nephritis. Dritte Aufl. 318

Paul Krais, Werkstoffe. Erster Bd. 320

Die Isotopie der Radioelemente und das Meitnersche Kernmodell.

Von

Maximilian Camillo Neuburger (Wien).

(Eingegangen am 12. 8. 21.)

Vor kurzem hat Lise Meitner[1]) eine neue Hypothese über den Aufbau des Atomkerns der Radioelemente aufgestellt, deren besonderen Wert wir in einigen Arbeiten darlegen wollen. In dieser Arbeit werden wir nur die Isotopie der Radioelemente mit bezug auf die Meitnersche Annahme behandeln. Bezeichnen die Buchstaben:

A = Atomgewicht,
z = Ordnungszahl,
n = Gesamtzahl der Heliumkerne,
p = Anzahl der Wasserstoffatome,
e = Elektron im Wasserstoffatom,
H^+ = Wasserstoffkern,
α = α-Teilchen (aus elektrisch geladenem Kernteil),
α' = α-Teilchen (aus elektrisch neutralem Kernteil),
$(\alpha' + 2\beta)$ = elektrisch neutraler Kernteil (Heliumatom),
β = Elektron im He-Atom bzw. He^+-Ion,
N_k = Gesamtzahl der Kernbestandteile.

So ist nach Lise Meitner das Atomgewicht irgendeines Elementes

$$A = 4n + p \qquad p = (0, 1, 2, 3)$$

---

[1]) Über die verschiedenen Arten des radioaktiven Zerfalls und ihre Deutung aus aus der Kernstruktur. Zeitschr. f. Physik **4**, 146—156 (1921), Nr. 1. Radioaktivität und Atomkonstitution. Die Naturwissenschaften **9**, 423—427 (1921), Nr. 22 und Festschrift der Kaiser Wilhelms Gesellschaft (1921).

und die Gesamtzahl der Kernbausteine eines Atoms,

$$N_k = \frac{z}{2}\,\alpha + \left(n - \frac{z}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) + p\,(H^+ + e)$$

wenn z eine gerade Zahl ist. Ist z eine ungerade Zahl, so kann dies nur einem überschüssigen Elektron zuzuschreiben sein. (Siehe die Arbeiten von Lise Meitner.) Wir verwenden hier diejenige Anschreibung der Formeln, wie sie die genannte Autorin in den Naturwissenschaften angegeben hat, da diese viel übersichtlicher ist.

Die Umwandlungsschematen der radioaktiven Familien sind nach Lise Meitner (siehe nebenstehendes Schema) zu schreiben:

$$U_I \xrightarrow{\alpha'} UX_1 \xrightarrow{\beta} UX_2 \xrightarrow{\beta} U_{II} \xrightarrow{\alpha} Jo \xrightarrow{\alpha} Ra \xrightarrow{\alpha} RaEm \xrightarrow{\alpha} RaA \xrightarrow{\alpha} RaB \xrightarrow{\beta} RaC \xrightarrow{\alpha'} RaC''$$

$$U_{II} \xrightarrow{\alpha'} UY \xrightarrow{\beta} Pa; \quad RaC \xrightarrow{\beta} RaC' \xrightarrow{\alpha'} RaD; \quad RaC'' \xrightarrow{\beta} RaD \xrightarrow{\beta} RaE \xrightarrow{\beta} RaF \xrightarrow{\alpha'} RaG$$

$$Pa \xrightarrow{\alpha} Ac \xrightarrow{\beta} RdAc \xrightarrow{\alpha} AcX \xrightarrow{\alpha} AcEm \xrightarrow{\alpha} AcA \xrightarrow{\alpha} AcB \xrightarrow{\beta} AcC \xrightarrow{\alpha'} AcC''$$

$$AcC \xrightarrow{\beta} AcC' \xrightarrow{\alpha'} AcD; \quad AcC'' \xrightarrow{\beta} AcD$$

$$Th \xrightarrow{\alpha'} MsTh_1 \xrightarrow{\beta} MsTh_2 \xrightarrow{\beta} RdTh \xrightarrow{\alpha} ThX \xrightarrow{\alpha} ThEm \xrightarrow{\alpha} ThA \xrightarrow{\alpha} ThB \xrightarrow{\beta} ThC \xrightarrow{\alpha'} ThC''$$

$$ThC \xrightarrow{\beta} ThC' \xrightarrow{\alpha'} ThD; \quad ThC'' \xrightarrow{\beta} ThD$$

Für alle Regeln und Einzelheiten dieser Hypothese verweisen wir auf die zitierten Originalarbeiten.

Als Isotope bezeichnet man Stoffe, deren Atome gleiche Kernladung und gleiche Anordnung der äusseren Elektronen haben, aber ein um wenige Einheiten verschiedenes Atomgewicht besitzen. Ihre chemischen und auch (alle von der Masse unabhängigen) physikalischen Eigenschaften sind vollkommen identisch. Solche Isotope wollen wir in der Folge als „Isotope erster Ordnung“ bezeichnen. Bei den Radioelementen tritt zum Atomgewicht noch eine weitere Eigenschaft, die Zerfallswahrscheinlichkeit hinzu, welche eine Unterscheidung verschiedener Isotope gestattet. Bei dem Studium gegabelter Umwandlungsreihen erhob sich die Frage, ob es nicht auch Elemente geben könne, welche nicht nur gleiche Kernladung und gleiche Anordnung der Elektronen im Atom, sondern auch gleiches

Atomgewicht, d. h. gleiche Kernmasse haben. Solche Elemente, man hat sie als „Isotope höherer Ordnung“ bezeichnet, müssten, um nachweisbar zu sein, sich nur durch verschiedene Stabilität unterscheiden. Wir geben hier die Zerfallsschematen für gegabelte Umwandlungsreihen, wie sie experimentell festgestellt worden sind, wieder. Bezüglich der Actiniumfamilie wird derzeit angenommen, dass die Verzweigung bei Uran II eintritt.

$$U_I - UX_1 - UX_2 - U_{II} \begin{cases} \overset{\text{IVa}}{\underset{230}{Jo}} - Ra \\ \overset{\text{IVa}}{\underset{230}{UY}} - Pa \end{cases}$$

(*Bi*) (*Po*) (*Tl*) (*Pb*) (*Bi*) (*Po*) (*Pb*)

$$RaA \rightarrow RaB \rightarrow RaC \begin{cases} \nearrow RaC'' \longrightarrow \\ \searrow RaC' \longrightarrow RaD \rightarrow RaE \rightarrow RaF \leftarrow RaG \end{cases}$$

$$AcA \rightarrow AcB \rightarrow AcC \begin{cases} \nearrow AcC'' \longrightarrow AcD \\ \searrow AcC' \longrightarrow \end{cases}$$

$$ThA \rightarrow ThB \rightarrow ThC \begin{cases} \nearrow ThC'' \qquad \rightarrow \\ \searrow ThC' \longrightarrow ThD \end{cases}$$

Betrachten wir zuerst die Verzweigung von Uran II, so zeigen uns die Formeln für die Kernzusammensetzung

$$U_{II} \ldots N_k = 46\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e)$$
$$\alpha \Big|$$
$$\mathbf{Jo \ldots N_k = 45\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e)}$$

und

$$U_{II} \ldots N_k = 46\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e)$$
$$\alpha' \Big|$$
$$\mathbf{UY \ldots N_k = 46\alpha + 11(\alpha' + 2\beta) + 2\beta + (H^+ + e)}$$

dass die beiden durch verschiedene Umwandlungen gebildeten Radioelemente Jonium und Uran *Y* mehr als gewöhnliche „Isotope erster

Ordnung“ sind, denn sie haben nicht nur gleiche Kernladung und gleiche Anordnung der äusseren, nicht im Kern befindlichen Elektronen, sondern auch gleiche Kernmasse und die gleiche Summe der Kernbausteine, also

$$N_k^{Jo} = N_k^{UY}.$$

Solche Elemente, früher „Isotope höherer Ordnung“ genannt, bezeichnen wir als „Isotope zweiter Ordnung“, da wir gleich zeigen werden, dass man mindestens noch eine Art von „Isotopen höherer Ordnung“ feststellen kann.

Schreibt man die entsprechenden Formeln für die Radioelemente Radium *D* und Actinium *B*, Radium *E* und Actinium *C*, Radium *F* und Actinium *C'* an

$$Ra\,D \ldots N_k = 41\,\alpha + 11(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e)$$

$$Ac\,B \ldots N_k = 41\,\alpha + 11(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e)$$

und weiter

$$\left.\begin{matrix} Ra\,E \\ Ac\,C \end{matrix}\right\} \ldots N_k = 41\,\alpha + 10(\alpha' + 2\beta) + \alpha' + \beta + 2(H^+ + e)$$

$$\left.\begin{matrix} Ra\,F \\ Ac\,C' \end{matrix}\right\} \ldots N_k = 41\,\alpha + 10(\alpha' + 2\beta) + \alpha' + 2(H^+ + e)$$

so erkennt man, dass Elemente existenzfähig sind, welche sowohl gleiche Kernladung, gleiche Kernmasse und gleiche Anordnung der äusseren Elektronen, als auch die gleiche Summe ihrer Kernbausteine und die gleiche Anzahl von jedem Kernbestandteil besitzen, sich aber trotzdem — wie das Experiment lehrt — durch verschiedene Zerfallswahrscheinlichkeit unterscheiden lassen, so dass wir schliessen müssen, dass die Anordnung der einzelnen Kernbausteine im Kern bei diesen Elementen ebenfalls verschieden sein muss. Wir wollen solche Isotope als „Isotope dritter Ordnung“ bezeichnen.

Man darf aber nicht immer blindlings den durch die Hypothese von Lise Meitner gegebenen Formeln folgen, sondern man muss auch die experimentellen Ergebnisse berücksichtigen, denn wie wir jetzt zeigen werden, gibt es auch Elemente, die mit den soeben besprochenen „Isotopen dritter Ordnung“ bis auf die Stabilität vollkommen übereinstimmen. Diese Elemente haben nämlich alle die gleiche Stabilität, d. h. sie sind für unsere Hilfsmittel als ein und dasselbe Element anzusehen, da nach den experimentellen Ergebnissen solche Elemente vollkommen gleiche Zerfallswahrscheinlichkeiten haben. Diese Stoffe — ihre Kernformeln seien hier angeschrieben —

Radiumfamilie.

$$\begin{aligned}
&RaC \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + \beta + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \beta\\
&RaC' \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \alpha'\\
&\boldsymbol{RaD \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)}
\end{aligned}\tag{1}$$

und andererseits

$$\begin{aligned}
&RaC \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + \beta + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \alpha'\\
&RaC'' \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \beta\\
&\boldsymbol{RaD \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)}
\end{aligned}\tag{2}$$

Actiniumfamilie.

$$\begin{aligned}
&AcC \ldots N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + \beta + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \beta\\
&AcC' \ldots N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \alpha'\\
&\boldsymbol{AcD \ldots N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)}
\end{aligned}\tag{3}$$

und andererseits

$$\begin{aligned}
&AcC \ldots N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + \beta + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \alpha'\\
&AcC'' \ldots N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta + 2\,(H^+ + e)\\
&\downarrow \beta\\
&\boldsymbol{AcD \ldots N_k = 41\,\alpha + 10\,(\alpha' + 2\,\beta) + 2\,(H^+ + e)}
\end{aligned}\tag{4}$$

Thoriumfamilie.

$$\begin{aligned}
&ThC \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + \beta\\
&\downarrow \beta\\
&ThC' \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha'\\
&\downarrow \alpha'\\
&\boldsymbol{ThD \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta)}
\end{aligned}\tag{5}$$

und andererseits

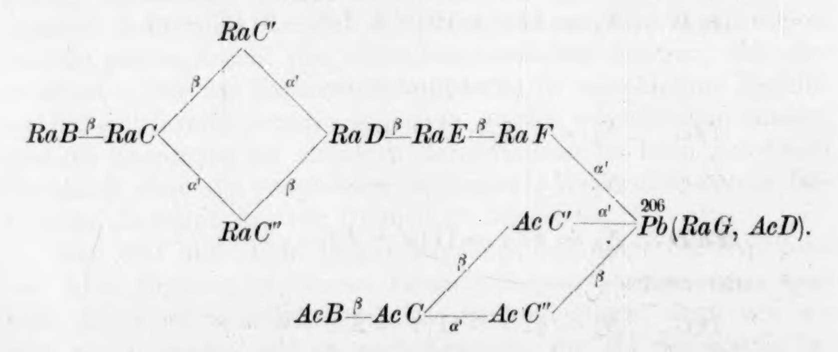
$$\begin{aligned}
&ThC \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \alpha' + \beta\\
&\downarrow \alpha'\\
&ThC'' \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta) + \beta\\
&\downarrow \beta\\
&\boldsymbol{ThD \ldots N_k = 41\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\,\beta)}
\end{aligned}\tag{6}$$

entstehen durch die Verzweigung der Umwandlungsreihen bei den C-Gliedern der radioaktiven Familien (siehe das Umwandlungsschema

am Beginne der Arbeit). Stefan Meyer[1]) hat bezüglich dieser Endglieder eine experimentelle Untersuchung ausgeführt, da die Möglichkeit der Bildung zweier D-Produkte verschiedener Stabilität nicht auszuschliessen war. Es konnten jedoch keine D-Elemente verschiedener Zerfallswahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, so dass man annehmen muss, dass wirklich ein und dasselbe Element oder besser genau dieselben Atomkerne durch den dualen Zerfall der C-Glieder entstehen. Da wir derzeit keine weiteren Eigenschaften zur Unterscheidung von Isotopen kennen, ist es nicht angezeigt, diese hier erwähnten Elemente als „Isotope vierter Ordnung" zu bezeichnen, denn diese Stoffe sind mit unseren Hilfsmitteln nicht zu unterscheiden, auch wenn noch irgend eine, uns aber unbekannte Eigenschaft eine Unterscheidung in Zukunft einmal ermöglichen sollte, sie sind daher für uns derzeit keine isotopen Elemente.

Von stabilen Elementen können nur zwei „Isotope vierter Ordnung" sein (das wissen wir indirekt), nämlich die beiden Endprodukte Radium G und Actinium D. Diese beiden Elemente sind also vollkommen identisch und es steht uns kein Mittel zu ihrer Unterscheidung zur Verfügung.

Da wir hiernach derzeit annehmen müssen, dass Radium G und Actinium D („Isotope vierter Ordnung") ein und dasselbe Radioelement sind, ist man genötigt, die letzten Teile der Zerfallsschematen der Radium- und Actiniumfamilie, wie hier angegeben anzuschreiben.



Nach dem Meitnerschen Kernmodell schliessen sich also die

---

[1]) Zur Frage nach der Existenz von Isotopen mit gleichem Atomgewicht. Die Endprodukte der Thoriumzerfallsreihe. Mitteilung aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 111, Wien. Ber. (IIa) **127**, 1283—1296 (1918); Nr. 8 und Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 407—433 (1920); Nr. 4.

beiden durch Gabelung entstandenen Zweigreihen[1]) in ihrem gemeinsamen Endprodukt $\overset{206}{Pb}$.

Die hier gegebene Einteilung der Isotopie ist durch die Hypothese von Lise Meitner und durch die experimentellen Ergebnisse der Forschung begründet. Wir werden in einigen anderen Arbeiten noch zeigen, dass die genannte Hypothese so viele Experimentalergebnisse zu erklären vermag (was viele der anderen speziell über den Kernaufbau der Radioelemente ersonnenen Hypothesen nicht imstande sind), dass wir sie als die bestbegründete und darum aussichtsreichste bezeichnen müssen.

Wir geben nun eine tabellarische Zusammenstellung über die verschiedenen Arten der Isotopie.

Die Isotopie der Radioelemente.

Isotopie	Kernladung	Anordnung der äusseren Elektronen	Kernmasse	Summe der Kernbausteine	Anzahl jedes Kernbausteins	Anordnung der Kernbausteine	Zerfallswahrscheinlichkeit	Anmerkung
erster Ordnung	gleich	gleich	verschieden	verschieden	verschieden	verschieden	verschieden	z. B. *Ra* und $MsTh_1$
zweiter Ordnung	gleich	gleich	gleich	gleich	verschieden	verschieden	verschieden	z. B. *Jo* und *UY*
dritter Ordnung	gleich	gleich	gleich	gleich	gleich	verschieden	verschieden	z. B. *RaD* und *AcB*
(vierter Ordnung)	gleich	gleich	gleich	gleich	gleich	gleich	gleich	Siehe Fussnote [2])

[1]) Siehe auch die Monographie: M. C. Neuburger, „Das Problem der Genesis des Actiniums", Seite 364. Stuttgart, Ferd. Enke, 1921.

[2]) In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit wird gezeigt werden, dass wir ein experimentelles Hilfsmittel zur Unterscheidung von „Isotopen vierter Ordnung" besitzen. — Es ist derzeit kein Isotop vierter Ordnung bekannt.

Kristiania, den 15. Juli 1921.

Die Berechnung von Verzweigungsverhältnissen bei dualem α-Zerfall und das Meitnersche Kernmodell.

von

Maximilian Camillo Neuburger (Wien).

(Eingegangen am 10. 9. 21).

Eine theoretische Berechnung des Verzweigungsverhältnisses zwischen der Uran-Radium- und der Actiniumfamilie hat vor kurzer Zeit A. Smekal[1]) gegeben. Unter der Annahme — die zuerst von Stefan Meyer gemacht worden ist — dass der duale α-Zerfall von Uran II durch Emission von α- und α_i-Teilchen entsteht,

$$U_{II} \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} Jo \xrightarrow{\alpha} Ra \\ \xrightarrow{\alpha_i} UY \xrightarrow{\beta} Pa \end{cases}$$

wobei α_i-Teilchen die Atomkerne des von Ernest Rutherford entdeckten Heliumisotops mit dem Atomgewicht 3 sind, findet Smekal das Verhältnis $Ac : U$ bzw. $UY : U$ dadurch, indem er annimmt, dass der Kern des Uran II-Atoms aus $57\,\alpha$- und $2\,\alpha_i$-Teilchen besteht und dass die Wahrscheinlichkeit der Emission von α- und α_i-Teilchen durch ihre Anzahl bedingt sei. Das Verzweigungsverhältnis der Actiniumfamilie folgt dann aus dem Ansatz

$$2 : 57 = x : (100 - x)$$

zu $3{\cdot}4\,\%$. Die auf experimentellem Wege von Otto Hahn und Lise Meitner[2]) und von Stefan Meyer[3]) gefundenen Werte sind $3\,\%$ und

---

[1]) Physik. Zeitschr. **22**, 48–51 (1921), Nr. 2.

[2]) Physik. Zeitschr. **20**, 529 (1919); Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1812 (1919).

[3]) Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 130; Wien. Ber. **129**, 483 (1920).

4·12 %, so dass die Übereinstimmung verhältnismässig gut ist. Es soll hier gezeigt werden, dass diese gute Übereinstimmung nur eine zufällige ist und dass man diese Berechnungsmethode auf andere Fälle gar nicht anwenden darf, wenn man nicht falsche Resultate erhalten will.

Unter Zugrundelegung der gleichen Annahme hat Smekal auch die experimentellen Ergebnisse über die Reichweite von Radioactinium, bei welchem bekanntlich zwei verschiedene Reichweiten gefunden worden sind, dahin zu deuten gesucht, dass bei diesem Radioelement ebenfalls eine Gabelung der Umwandlungsreihe unter Emission von α- und α_i-Teilchen eintritt und auch das Verzweigungsverhältnis dafür berechnet. Da Radioactinium einen aus 56α- und $1\alpha_i$-Teilchen aufgebauten Atomkern haben soll, so ergibt sich der Wert des Verzweigungsverhältnisses zu

$$1:56 = x:(100-x) = 1{\cdot}75\,\%.$$

Wenn dieser relativ hohe Wert richtig wäre, würde er wohl schon experimentell festgestellt worden sein, d. h. die durch diese Umwandlung entstehenden Isotopen der Actiniumfamilie müssten von St. Meyer[1])

$$Ac \xrightarrow{\beta} RdAc \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} AcX \\ \xrightarrow{\alpha_i} AcY_1 \end{cases}$$

aufgefunden worden sein und könnten diesem Forscher nur dann entgangen sein, wenn das Verzweigungsverhältnis wesentlich niedriger als der von Smekal berechnete Wert ist.

Wir wollen aber noch ein weiteres Beispiel dafür anführen, dass solche einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, wie die von Smekal zur theoretischen Berechnung von Verzweigungsverhältnissen der radioaktiven Familie überhaupt nicht anwendbar sind und daher abgelehnt werden müssen.

Nach dem vor kurzer Zeit von Lise Meitner[2]) aufgestellten Kernmodell der Radioelemente ist das Bild des Aufbaues eines radioaktiven Atomkernes — wenn die Kernladung z eine gerade Zahl ist — durch die Formel

$$N_k = \frac{z}{2}\,\alpha + \left(n - \frac{z}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) + p(H^+ + e)$$

---

[1]) Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 104; Wien. Ber. **127**, 147 (1918), Nr. 1.

[2]) Zeitschr. f. Physik **4**, 146—156 (1921), Nr. 1; Naturwissenschaften **9**, 423—427, (1921), Nr. 22 und Festschrift d. Kaiser-Wilhelmgesellschaft S. 154 ff.

wiedergegeben. Ist z aber eine ungerade Zahl, so ist die allgemein gültige Formel

$$N_k = \frac{z+1}{2}\,\alpha + \left(n - \frac{z+1}{2}\right)(\alpha' + 2\beta) + p(H^+ + e).$$

Diese Formel illustriert uns in ähnlicher Weise den Aufbau eines Atomkernes, wie dies z. B. die chemischen Formeln für den Bau einer chemischen Verbindung tun. Das Atomgewicht ist durch den Ausdruck

$$A = 4n + p \quad (p = 1, 2, 3)$$

gegeben. Für weitere Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten von Lise Meitner und auf unsere Arbeiten[1]) verwiesen.

Für den Kern des Uran II-Atoms ist

$$\overset{U_{II}}{N_k} = 46\,\alpha + 12(\alpha' + 2\beta) + 2(H^+ + e).$$

Die Verzweigung kommt nach diesem Kernmodell durch Emission von α- und α'-Teilchen [aus dem neutralen Kernteil, dem $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen stammend] zustande. Versucht man nun aus obiger Formel für $\overset{U_{II}}{N_k}$ den Wert des Abzweigungsverhältnisses zu berechnen, indem man das Verfahren von Smekal benützt, d. h. dass die Wahrscheinlichkeit für die Emission einer der beiden Kernbausteine durch ihre Anzahl gegeben ist, so gelangt man für das Verzweigungsverhältnis von $Ac:U$ bzw. $Pa:U$ zu unmöglich hohen Werten. Dasselbe ist auch bei Radioactinium der Fall. Die Formel für den Radioactiniumkern ist

$$\overset{RdAc}{N_k} = 45\,\alpha + 11\,(\alpha' + 2\beta) + 2\,(H^+ + e).$$

Vergleicht man diese Formel mit den Kernformeln für die anderen Radioelemente, so sieht man, dass für die Aufspaltung eines $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens nur sehr wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, da die Anzahl der $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen viel geringer als die Anzahl der α-Teilchen ist. Da im Radioactiniumkern $45\,\alpha$- auf $11\,(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen kommen, muss erst noch eine Reihe von α-Umwandlungen stattfinden, bevor ein $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen instabil wird. Das Zerfallschema zeigt, dass erst, nachdem die Zusammensetzung des Atomkerns auf **41** α- und $11\,(\alpha' + 2\beta)$-Teilchen gesunken ist (AcB), die Wahrscheinlichkeit für das Aufbrechen eines $(\alpha' + 2\beta)$-Teilchens so gross geworden ist, dass die weitere Umwandlung durch Emission eines [aus den $(\alpha' + 2\beta)$-

---

[1]) M. C. Neuburger, Das Problem der Genesis des Actiniums. Verlag von Ferdinand Enke. Stuttgart 1921. Die Isotopie der Radioelemente und das Meitnersche Kernmodell. Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 1—7 (1921); Nr. 1.

Teilchen stammenden] β-Teilchens eintreten kann. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission von α'-Teilchen bei Radioactinium ist daher dort noch so gering, dass, falls hierdurch eine Verzweigung nach dem Schema

$$\underset{226}{\overset{\mathrm{IIIa}}{Ac}} \xrightarrow{\beta} \underset{226}{\overset{\mathrm{IVa}}{Rd\,Ac}} \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} \underset{222}{\overset{\mathrm{IIa}}{Ac\,X}} \xrightarrow{\alpha} \underset{218}{\overset{0}{Ac\,Em_{\mathrm{I}}}} \xrightarrow{\alpha} \underset{214}{\overset{\mathrm{VIb}}{Ac\,A}} \xrightarrow{\alpha} \underset{210}{\overset{\mathrm{IVb}}{Ac\,B}} \\ \xrightarrow{\alpha'} \underset{222}{\overset{\mathrm{IIa}}{Ac\,Y_1}} \xrightarrow{\beta} \underset{222}{\overset{\mathrm{IIIa}}{Ac\,Y_2}} \xrightarrow{\alpha} \underset{218}{\overset{\mathrm{Ia}}{Ac\,C\ddot{a}}} \xrightarrow{\beta} \underset{218}{\overset{\mathrm{IIa}}{Ac\,Z}} \xrightarrow{\alpha} \underset{214}{\overset{0}{Ac\,Em_{\mathrm{II}}}} \end{cases}$$

eintreten sollte, das Verzweigungsverhältnis nur wenige Promille betragen könnte (und nicht fast 2 %). Dieser niedrige Wert des Abzweigungsverhältnisses würde damit in Einklang stehen, dass diese Isotopen der Actiniumzerfallsprodukte bisher nicht aufgefunden worden sind.

Wir haben somit gezeigt, dass die Berechnungsmethode von Smekal in so starker Abhängigkeit von den Annahmen über den Aufbau der radioaktiven Atomkerne steht, dass sie keiner allgemeinen Anwendung fähig ist. Die Verzweigungsverhältnisse lassen sich also durch diese Methode nicht berechnen, da sie zu unrichtigen, mit den experimentellen Ergebnissen im Widerspruch stehenden Werten führt. Die Übereinstimmung des auf diese Weise theoretisch berechneten Verzweigungsverhältnisses der Uran-Radium- und Actiniumfamilie mit den auf experimentellem Wege gefundenen Werten dieses Verhältnisses ist nur eine zufällige.

Kristiania, den 26. Juli 1921.

Über Dissoziation und Oberflächenaktivität wässriger Fettsäurelösungen.

Von

Wilh. Windisch und Phil. Osswald.

(Aus dem Chem.-technol. Laboratorium des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 8. 21.)

Unter Zugrundelegung der Arbeiten von J. Traube und R. Somogyi[1]) hatten W. Windisch und W. Dietrich[2]) die von ersteren im Prinzip angegebene Methode der Benutzung von oberflächenaktiven Säuren und Basen als Titrationsindikatoren praktisch erweitert und angewendet.

In der zitierten Arbeit gibt J. Traube etwa folgendes an: „Wenn man zu der kapillarinaktiven Lösung des Salzes einer kapillaraktiven schwachen Base (wie Chininchlorhydrat) eine stärkere kapillarinaktive Base setzt, so wird die schwächere Base als solche in Freiheit gesetzt, und es tritt eine Oberflächenspannungsverminderung ein, die man mit Hilfe des Stalagmometers oder Viskostagonometers messen kann.

Ausser dieser Methode der Alkalitätsbestimmung ist in analoger Weise eine Methode der Aziditätsbestimmung möglich; denn wenn man zu dem kapillarinaktiven Salz einer kapillaraktiven schwachen Säure eine stärkere kapillarinaktive Säure setzt, so wird die kapillaraktive Säure in Freiheit gesetzt, und man erhält eine Oberflächenspannungsverminderung, die die vorhandene Menge der stärkeren Säure zu bestimmen ermöglicht.“

---

[1]) Internat. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie **1**.

[2]) Biochem. Zeitschr. **97** und folgende.

J. Traube und R. Somogyi bedienten sich zu ihren ersten Untersuchungen für Alkalitätsbestimmungen des Chininchlorhydrats und für Aziditätsbestimmungen des Natriumisovalerianats als Indikator.

Um die Methode zu verfeinern, sind dann W. Windisch und W. Dietrich in der homologen Reihe der Fettsäuren, deren Oberflächenaktivität bekanntlich nach der Traubeschen Regel steigt, bis zum Natriumundecylat als Indikatorsalz für Aziditätsbestimmungen gelangt, und mit letzterem Salz wurden auch die Untersuchungen von Puffersystemen in physiologischen Flüssigkeiten nach Traubes Methode durchgeführt [1]).

Nach den neuesten Erfahrungen, die auch durch die vorliegende Arbeit bestätigt werden, scheint allerdings das Natriumnonylat als Indikatorsalz trotz seiner geringeren Empfindlichkeit geeigneter zu sein als das Natriumundecylat, worauf auch Traube im 120. Band der Biochemischen Zeitschrift hinweist. Mit zunehmender Kohlenstoffzahl werden nämlich die Fettsäurelösungen infolge Bildung kolloidaler Lösungen immer unbeständiger [2]) und altern schnell. Für vergleichende Titrationen im obigen Sinne ist daher Natriumnonylat wegen seiner grösseren Stabilität geeigneter als Undecylat.

Für Alkalitätsbestimmungen wurde von W. Windisch und W. Dietrich auf freundlichen Hinweis von J. Traube Eukupinbichlorhydrat statt Chininchlorhydrat wegen seiner grösseren Empfindlichkeit verwendet.

Als notwendige Ergänzung zu den angeführten Arbeiten schien es am Platze, die Beziehung zwischen zugesetzter Säure und fettsaurem Indikator und den Vorgang der Abwanderung der aktiven Teilchen in die Oberfläche auf eine sichere, quantitative und theoretische Grundlage zu stellen.

Die Oberflächenaktivität einer wässrigen Fettsäurelösung beruht auf der Möglichkeit, die relativ hohe Spannung in der Oberfläche eines Wassertropfens zu einem niederen Spannungsgrade abzustumpfen, dadurch, dass sich Fettsäuremoleküle in der Oberfläche anreichern. Diese Erscheinung kann experimentell verfolgt werden durch Messung der Tropfengrösse. Solche Messungen wurden ausgeführt mit einem Tropfenmesser (Stalagmometer) nach J. Traube mit einem Wasserwert von 114·5 bei mittleren Temperaturen. Die Tropfengrösse ist eine Funktion der Oberflächenspannung und anderer Faktoren (z. B. der Benetzung,

---

[1]) W. Windisch und W. Dietrich, Biochem. Zeitschr. **97** und folgende.

[2]) W. Windisch und W. Dietrich, Kolloid-Zeitschr. **26** (5).

der Dichte, Viskosität, Diffusionsgeschwindigkeit u. a.). Man kann nun bei Gleichhaltung jener Nebenumstände auf gleiche Oberflächenspannung schliessen. An diesem Punkte setzt die vorliegende Arbeit ein: Es wird von gleicher Tropfengrösse auf gleiche Oberflächenspannung und weiterhin auf Gleichheit der Mengen von aktiven Säuremolekülen geschlossen, wenn bei allen Versuchen nur die inaktiven Zusätze variiert werden.

Einen tieferen Einblick in den Vorgang der Abwanderung in die Oberfläche gewähren nun schon folgende Tatsachen und kurze Vorversuche:

Eine frisch bereitete Undecylsäurelösung zeigt beträchtliche Oberflächenaktivität. Wird sie mit Lauge neutralisiert, so schwindet die Aktivität, die Tropfen haben das Volumen des Wassertropfens. Es liegt hier der Schluss nahe, dass nur die Moleküle freier Säure in die Oberfläche wandern, während das Säureion des *Na*-Salzes durch seine starke Ladung zu einer dichten Anhäufung in der Oberfläche behindert ist.

Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, dass eine aktive wässrige Fettsäurelösung durch Zusatz einer inaktiven starken Säure in ihrer Aktivität gesteigert wird, während hingegen ein Salzsäurezusatz zu einer Octylalkohollösung genau die gleiche Wirkung hat wie ein Zusatz des gleichen Volumens Wasser:

Tabelle 1.

Säurewirkung auf einen aktiven Alkohol und eine aktive Säure.

	Tropfgrösse		Tropfgrösse
Octylalkohollösung, gesättigt, filtriert, ohne Zusatz	81	Undecylsäurelösung, gesättigt, filtriert, ohne Zusatz . . .	95
8 ccm Octylalkohollösung, 2 ccm H_2O	85	8 ccm Undecylsäurelösung, 2 ccm H_2O	106
8 ccm Octylalkohollösung, 2 ccm norm. $^1/_{10}$ HCl	85	8 ccm Undecylsäurelösung, 1 ccm norm. $^1/_{10}$ HCl, 1 ccm H_2O .	56
8 ccm Octylalkohollösung, 2 ccm norm. $^1/_{10}$ $NaOH$	85	8 ccm Undecylsäurelösung, 1 ccm norm. $^1/_{10}$ $NaOH$, 1 ccm H_2O	113

Dieser kurze Vorversuch lehrt, dass bei einer Octylalkohollösung ein Zusatz von norm. $^1/_{10}$ Säure oder norm. $^1/_{10}$ Lauge nur verdünnend wirkt: Die Abwanderung in die Oberfläche, d. h. die Ober-

flächenaktivität, ist an und für sich unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

Einen sehr wesentlichen Einfluss hat dagegen die $[H^+]$ bei denjenigen Molekülen, die selbst H^+ abspalten, d. h. bei den aktiven Fettsäuren. Bei den sehr geringen Konzentrationen (etwa 10^{-4} Mol im Liter), zu denen sich die hochmolekularen Fettsäuren in Wasser überhaupt nur auflösen, sind dieselben merklich dissoziiert. Ein Zusatz von Lauge steigert diese Dissoziation: Die Abwanderung in die Oberfläche unterbleibt (Tropfengrösse 113). Ein Zusatz von Säure drängt die Dissoziation zurück, es werden neutrale Säuremoleküle neu hinzugebildet, die einen beträchtlichen Anstieg der Aktivität bewirken (Tropfgrösse 56).

Sehr bemerkenswert ist ferner eine Zusammenstellung über die Wirkung von verschiedenen Neutralsalzen auf eine aktive Nonylsäurelösung.

Tabelle 2.

Neutralsalzwirkung.

	Tropfgrösse
Nonylsäurelösung ohne Zusatz	79
15 ccm Nonylsäurelösung + 5 H_2O	88
15 „ „ + 1 norm. $^1/_{10}$ $NaCl + 4\,H_2O$ . .	88
15 „ „ + 1 norm. $^1/_{10}$ Na-acetat + 4 H_2O	111
15 „ „ + 5 norm. $^1/_{1500}$ Na-nonylat . .	85

Die Kochsalzlösung wirkt nur verdünnend. Insbesondere sind also auch die Cl^--Ionen ohne Einfluss auf die Abwanderung. Die Na-Acetatlösung (aus Kristallsalz) wirkt wie ein Laugezusatz. Die Nonylsäurelösung vermag dem Überschuss von Na-Acetat soviel Base zu entziehen, dass sie sich weitgehend dissoziiert und damit in ihrer Aktivität geschwächt wird. Die Base verteilt sich auf die beiden schwachen Säuren Nonylsäure und Essigsäure.

Die Verteilung der Base ist bei Chlornatrium unterblieben. Man kann also die Salzsäure als praktisch unendlich stärker gegenüber der Nonylsäure annehmen und darf umgekehrt erwarten, dass ein Zusatz von HCl zu einer Na-Nonylatlösung genau die äquivalente Menge Nonylsäure in Freiheit setzt. In kurzer Schreibweise:

$$[NonH] = [Cl^-].$$

Damit hat man ein Mittel in der Hand, um in einer Lösung jede beliebige und doch genau definierte Konzentration von Nonylsäure zu erzeugen. Auf dieser Überlegung sind die Versuche des Abschnittes „Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren" aufgebaut.

Genau entgegengesetzt wie Natriumacetat wirkt auf Nonylsäurelösung ein Zusatz von *Na*-Nonylatlösung. Letztere zeigte nach kolorimetrischer Messung eine $[H^+] = 10^{-7 \cdot 3}$, ist also eher alkalisch als sauer. Trotzdem bewirkt sie eine Zurückdrängung der Dissoziation, ähnlich wie Salzsäure. Diese wirkt eben durch ihre H^+-Ionen, die Nonylatlösung durch das Nonylation.

Diese mehr qualitativen und orientierenden Vorversuche ergeben also, dass eine Fettsäurelösung in ihrer Aktivität ausser von der Verdünnung nur durch Zusatz von Ionen gleicher Art (H^+ und Anionen derselben Fettsäure) beeinflusst wird.

Die folgenden beiden Abschnitte sollen nun auch in quantitativer Weise die Wirkung der H^+-Ionen dartun und somit die Erscheinungen der Oberflächenaktivität auf dem Boden der wohlbewährten Dissoziationslehre aufbauen.

I. Lösungen freier Fettsäure.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn in der Lösung die Fettsäure und die zugesetzte Säure nur in freier Form vorkommen, an Ionen also nur die drei Arten: H^+-Ion und die Anionen von Fettsäure und zugesetzter Säure.

Innerhalb der Reihe der Fettsäure musste eine passende Auswahl für die folgenden Versuche getroffen werden. Bei den niederen Fettsäuren ist merkbare Aktivität nur in hohen Konzentrationen vorhanden. Bei hohen Konzentrationen ist aber die Dissoziation an und für sich schon sehr gering, so dass ein Zusatz von Salzsäure praktisch unwirksam ist, denn die neutralen Säuremoleküle können nicht mehr wesentlich vermehrt werden. Diese Verhältnisse wurden noch bei der Isovaleriansäure gefunden. Geht man umgekehrt über die Kohlenstoffzahl 10 hinaus, so ist die Aktivität derart gestiegen, dass die Lösungen schon innerhalb einiger Stunden in ihrer Aktivität heruntergehen und dadurch zu einer längeren Messreihe unbrauchbar werden. Dieses „Altern" liegt in der Natur der Aktivität und ist bei freien Fettsäuren nirgends zu vermeiden. Haltbar wird eine Fettsäurelösung erst dadurch, dass man ihre Aktivität vernichtet, d. h. die Säure in das Natriumsalz überführt. Doch soll dieser Fall erst im zweiten Abschnitt behandelt werden. Es zeigte sich hier, dass die in ihrer Kohlenstoff-

zahl zwischen den beiden Extremen stehende Nonylsäure für etwa zwei Tage genügende Konstanz in ihrer Aktivität zeigt, so dass eine längere Messreihe ausgeführt werden kann.

Am bequemsten und sichersten scheint folgende Fragestellung zur Klarheit zu führen:

In welchen Konzentrationen sind Säuren der verschiedensten Stärkegrade, wie Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure zur Nonylsäurelösung hinzuzufügen, damit die gleiche Tropfengrösse erzielt wird?

Die Funktion der Fettsäure als Indikator kommt deutlich zum Ausdruck, wenn man die ähnliche Fragestellung für einen Farbstoff daneben stellt: In welchen Konzentrationen sind Salzsäure, Essigsäure usw. zu einer Methylorangelösung hinzuzufügen, damit gleiche Färbung erzielt wird?

In beiden Fällen braucht die Konzentration des Indikators nicht bekannt zu sein, wodurch die Aufgabe erleichtert und die Rechnung jedenfalls von einer Fehlerquelle befreit wird. Nur dafür ist natürlich Sorge zu tragen, dass in den vergleichenden Versuchen immer dieselbe Menge des Indikators im gleichen Volumen des Lösungsmittels zur Wirkung kommt, d. h., dass seine Konzentration konstant gehalten wird.

In experimenteller Beziehung ist folgendes zu erwähnen: Zur Darstellung der Nonylsäurelösung wurde heisses, destilliertes Wasser mit einigen Tropfen der Fettsäure versetzt, etwas durchgeschüttelt und nach einigem Stehen und Erkaltenlassen filtriert, um eine einwandfreie homogene Lösung zu erhalten. Die unverdünnte Lösung zeigte eine Tropfengrösse von 88 Teilstrichen. Die drei Säuren: Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure, waren aufs genaueste aufeinander eingestellt und wurden unter Benutzung derselben Messgefässe auf $^1/_{1000}$ Mol/Liter verdünnt. Um grossen Spielraum in der Zugabe von Säure zu haben, wurden jedesmal 5 ccm Nonylsäurelösung nach Zugabe der einwirkenden Säure auf das Volumen 20 ccm aufgefüllt. In den folgenden Tabellen bedeutet c die für das Volumen 20 ccm errechnete Konzentration von Salzsäure, c' die entsprechende Zahl für Essigsäure, c'' für Ameisensäure; ferner $k' = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$ die Dissoziationskonstante der Essigsäure, $K'' = 21 \cdot 10^{-5}$ die Konstante der Ameisensäure.

Tabelle 3 gibt zunächst einfach die durch die Messung gefundenen Zahlen.

Die Ergebnisse der Tabelle 3 sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Beobachtung gestattete nicht, Bruchteile von Tropfengrössen mit voller Sicherheit abzulesen. Deshalb kommt meist auf eine Tropfen-

Tabelle 3.

Salzsäure ccm	$c \cdot 10^5$	Tropfengrösse	Essigsäure ccm	$c' \cdot 10^5$	Tropfengrösse	Ameisensäure ccm	$c'' \cdot 10^5$	Tropfengrösse
norm. $^1/_{1000}$			norm. $^1/_{1000}$			norm. $^1/_{100}$		
0	0	111	0	0	111	0	0	111
0·3	1·5	110	0·5	2·5	110	0·1	5	108
0·5	2·5	109	1·0	5·0	109	0·2	10	106
0·8	4·0	108	2·0	10·0	108	0·4	20	103
1·0	5·0	108	3·0	15	108	0·6	30	102
1·1	5·5	108	4·0	20	107	0·8	40	101
1·2	6·0	107	5·0	25	106	1·0	50	101
1·3	6·5	106	6·0	30	105			
1·4	7·0	105	7·0	35	105			
1·5	7·5	105	8·0	40	105			
2·0	10·0	104	10·0	50	104			
2·5	12·5	103	12·0	60	104			
3·0	15·0	102	15·0	75	103			
4·0	20·0	101	norm. $^1/_{10}$					
5—15	25—75	100	0·1	50	104			
norm. $^1/_{10}$			0·15	75	103			
15	7500	100	0·2	100	103			
			0·3	150	102			
			0·4	200	102			
			1·0	500	100			

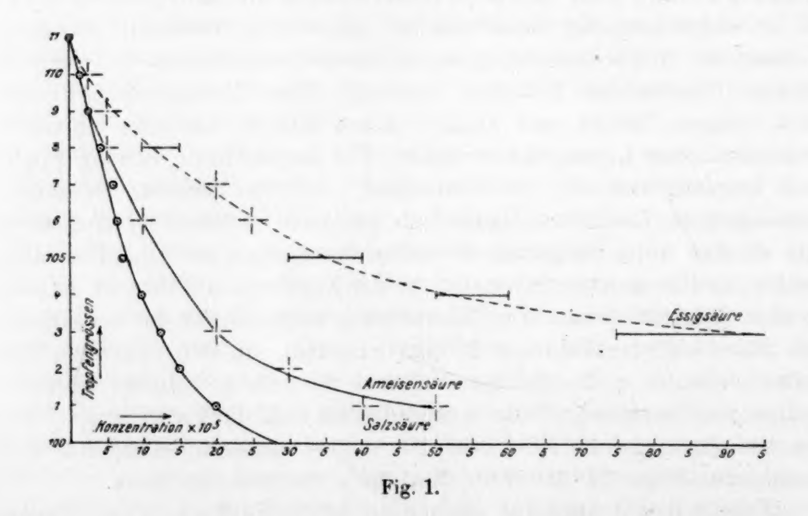


Fig. 1.

grösse ein gewisses Intervall von Konzentrationen. Für die weitere Rechnung wurden in der Salzsäurereihe Mittelwerte zugrunde gelegt, die sich dem Kurvenzug in Fig. 1 am besten anpassen. Damit wurden zufällige Fehler wie bei der Tropfengrösse 107 ausgeschaltet. In der

Tabelle 4.

Tropfengrösse	$c \cdot 10^5$	$c' \cdot 10^5$	$c\left(1+\frac{c}{k'}\right) \cdot 10^5$	$c'' \cdot 10^5$	$c\left(1+\frac{c}{k''}\right) \cdot 10^5$
111	0	0	0	0	0
110	1·5	2·5	2·7	—	—
109	2·5	5·0	5·75	—	—
108	4·0	10—15	12·4	5	4·76
107	5·0	20	18·5	—	—
106	6·3	25	27·5	10	8·5
105	7·5	30—40	37·5	—	—
104	10	50—60	64	—	—
103	12·5	75—100	96	20	20
102	15·0	150—200	136	30	25·5

Tabelle 4 sind nun die Konzentrationen gleicher Tropfengrösse zusammengefasst.

Die nächstliegende Annahme ist wiederum, dass die zur gleichen Tropfengrösse gehörenden Konzentrationen c, c' und c'' in gleichem Masse zurückdrängend auf die Dissoziation der Fettsäure wirken, dass sie also gleiche $[H^+]$ haben. Zur Prüfung der Annahme kann man daher einfach die durch c, c' und c'' erzeugten $[H^+]$ berechnen.

Für Salzsäure kann man in diesen grossen Verdünnungen ohne wesentlichen Fehler setzen:

$$c = [H^+].$$

Für Essigsäure gilt die Beziehung:

$$[H^+] \cdot [Ac^-] = k' [AcH],$$

in welcher zu setzen ist:

$$[H^+] = [Ac^-]; \quad [HAc] = c' - [H^+],$$

daher:

$$[H^+]^2 = k'(c' - [H^+]). \tag{I}$$

Für $[H^+]$ ist somit eine quadratische Gleichung entstanden. Man kann ihre immerhin etwas umständliche Auflösung leicht umgehen, indem man $[H^+]$ als gegeben nimmt und nach c' auflöst, d. h. man berechnet, wie stark eine Essigsäurelösung sein muss, damit sie die gleiche Wasserstoffionenkonzentration hat wie eine Salzsäurelösung der Konzentration c. Man nimmt also an, dass gleiche $[H^+]$ gleiche Wirkungen auf die Oberflächenaktivität der Nonylsäurelösung haben, unabhängig von der Art der Säuren, von denen sie erzeugt sind, und prüft nun, wie die durch den Versuch gefundenen Brutto-Säurekonzentrationen gleicher Wirkung (d. h. gleicher H^+) mit denen durch Rechnung gefundenen übereinstimmen.

Setzt man in Gleichung (I) $[H^+] = c$, d. h. setzt man für die verdünnte Salzsäure die $[H^+]$ gleich der Bruttokonzentration der Säure, so bekommt man für Essigsäure die Gleichung:

$$c^2 = k'(c' - c) \tag{II}$$

oder

$$c' = c\left(1 + \frac{c}{k'}\right).$$

Ebenso für Ameisensäure:

$$c'' = c\left(1 + \frac{c}{k''}\right).$$

Die Prüfung ist in den vier letzten Spalten der Tabelle 4 durchgeführt. Die Übereinstimmung darf man als gut bezeichnen in Anbetracht der schwierigen Versuchsverhältnisse. Die Beobachtung an freien Fettsäuren ist wegen der schon erwähnten Eigenschaft des Alterns immer mit einiger Unsicherheit behaftet, die um so mehr ins Gewicht fällt, als der ganze Beobachtungsbereich sich nur über 10 Teilstriche erstreckt. Diese letztere Eigenschaft erklärt sich daraus, dass — wie aus dem folgenden hervorgeht — die Dissoziation von norm. $^1/_{2000}$ Nonylsäure nur etwa 10% beträgt, so dass auch für andere Verdünnungsverhältnisse das Intervall von 10 Teilstrichen nicht überschritten werden kann. Wesentlich günstiger gestaltet sich hier die Beobachtung an Natriumnonylatlösung, wo die Tropfengrösse zwischen 113 und 71 Teilstrichen variiert werden kann, wodurch die Beobachtungsfehler natürlich weit weniger ins Gewicht fallen. Eine restlose und exaktere Klarlegung auch über die freie Fettsäure wird daher der folgende Abschnitt bringen.

II. Lösungen des fettsauren *Na*-Salzes.

Setzt man zu einem inaktiven fettsauren *Na*-Salz eine Säure, so wird nach unserer Theorie ein Teil der Fettsäureionen in die ungeladenen Säuremoleküle übergehen, wodurch die Lösung oberflächenaktiv wird.

Dieser Vorgang bietet ein Mittel, um in ähnlicher Weise wie Ostwald durch volumchemische Messungen zu einer Kenntnis der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren zu gelangen. Die Untersuchung wird hier besonders durch den Umstand erleichtert, dass die eine Säure, die Nonylsäure (*NonH*) direkt messbar ist in ihrem Gleichgewichtszustand mit der zweiten zugesetzten Säure (*SH*) und zwar nach der einfachen Überlegung, die bereits in den Vorversuchen über

Neutralsalzwirkung gegeben ist. Danach findet zwischen der starken Salzsäure und der schwachen Nonylsäure praktisch keine Verteilung statt, und es setzt jedes Quantum Salzsäure ihr Äquivalent an Nonylsäure in Freiheit oder kurz:

$$[NonH] = [Cl^-].$$

In allen folgenden Versuchen wurden 15 ccm norm. $^1/_{1500}$ *Na*-Nonylat auf das Volumen 20 ccm verdünnt, so dass die Gesamtkonzentration an Nonylsäure stets $^1/_{2000} = 5 \cdot 10^{-4}$ betrug. Es bleibt ein Spielraum von 5 ccm, in den man die verschiedensten Säuren einfügen kann. Konstruiert man eine Kurve, die die Tropfengrössen bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen umfasst, so kann man umgekehrt aus der Kurve ablesen, wie gross auch bei anderen Säuren für eine bestimmte Tropfengrösse die Konzentration an freier Nonylsäure ist.

Zur Darstellung des *Na*-Nonylats wurde ausgekochtes destilliertes Wasser mit einigen Tropfen Nonylsäure versetzt, die Lösung gekühlt, filtriert und eine Probe mit CO_2-freier $NaOH$ titriert. Darauf wurde soweit verdünnt, dass die Konzentration an Natriumnonylat $^1/_{1500}$ betrug. Fügt man Salzsäure, Essigsäure usw. in den Konzentrationen $^1/_{500}$ hinzu, so genügt ein Zusatz von 5 ccm *SH* zu 15 ccm Nonylat, um auf gleiche Gesamtkonzentrationen $[NonH]$ und $[SH]$ zu kommen.

Die Messung ergab folgende Werte:

Tabelle 5.

norm. $^1/_{500}$ Salzsäure in ccm	Tropfengrösse	$[NonH] \cdot 10^4$	norm. $^1/_{500}$ Ameisensäure in ccm	Tropfengrösse	$[NonH] \cdot 10^4$	norm. $^1/_{500}$ Essigsäure in ccm	Tropfengrösse	$[NonH] \cdot 10^4$	norm. $^1/_{500}$ Propionsäure in ccm	Tropfengrösse	$[NonH] \cdot 10^4$
0	113·5	—	0	113·5	—	0	113·5	—	5	87	3·1
0·5	112·8	0·5	1	112	—	1	112	—			
1	111	1	2	100	—	2	102	—			
1·5	107	1·5	3	89	2·9	3	94	2·5			
2	99	2	4	82·5	3·72	4	89	2·9			
2·5	94	2·5	5	79	4·3	5	86	3·3			
3	88	3									
4	81	4									
5	75·5	5									

Die Zahlen für die Tropfengrössen stellen Mittelwerte von etwa zehn Messungen mit zwei bis drei neuen Flüssigkeitsmischungen dar. Die in der Spalte $[NonH] \cdot 10^4$ enthaltenen Konzentrationen an freier

Nonylsäure sind der Salzsäurekurve in Fig. 2 entnommen, da ja $[NonH] = [Cl^-]$.

Die Berechnung wurde im Anschluss an Nernst[1]) durchgeführt.

Bedeutet SH die zugesetzte Säure, k_s ihr Dissoziationskoeffizient, $NonH$ Nonylsäure und k der zugehörige Dissoziationskoeffizient, so kann man die Reaktion nach folgendem Schema schreiben:

$$SH + Non^- + Na^+ \rightleftarrows NonH + S^- + Na^+.$$

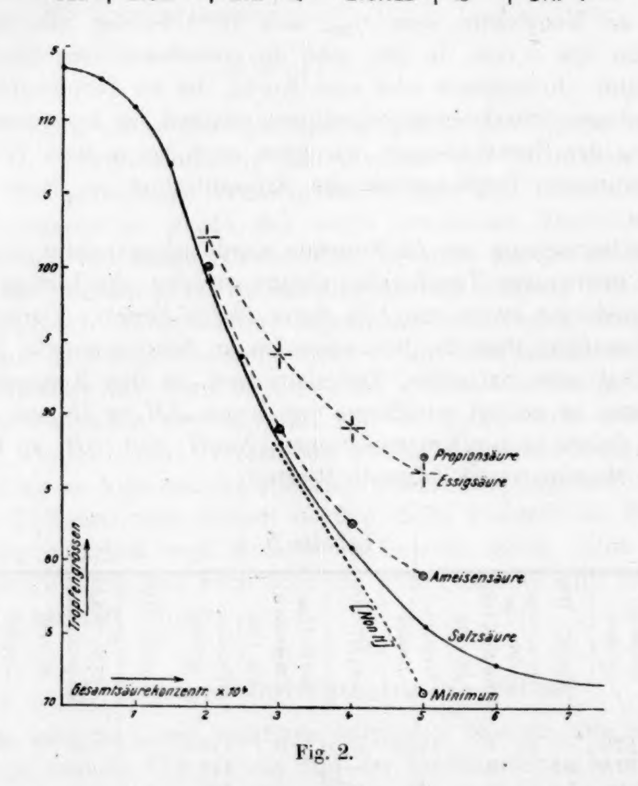


Fig. 2.

Bei den Versuchsbedingungen war die Verdünnung genügend gross, um annehmen zu dürfen, dass sowohl das Salz $NonNa$ wie das jeweilige SNa völlig in Ionen gespalten sind. Daher bleibt die aktive Masse an Na^+-Ion konstant und die Gleichung geht in die einfachere über:

$$SH + Non^- \rightleftarrows S^- + NonH$$

---

1) Theoret. Chemie, S. 516 und 518 (1907).

oder

$$\frac{[Non^-]\cdot[SH]}{[NonH]\cdot[S^-]} = K. \tag{1}$$

Dieses K ist nun nichts weiter als das Verhältnis der Dissoziationskoeffizienten

$$K = \frac{k}{k_s},$$

was sich einfach durch nochmalige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation der beiden Säuren folgern lässt.

Da ferner jedes Molekül SH, das zur Salzbildung gelangt, also zu S^- übergeht, ein Molekül $NonH$ in Freiheit setzt, so kann man (bis auf eine, später zu behandelnde Einschränkung) setzen:

$$[S^-] = [NonH] = [Cl^-] \tag{1a}$$

und

$$\frac{[Non^-]\cdot[SH]}{[NonH]^2} = \frac{k}{k_s}. \tag{2}$$

Eine weitere Vereinfachung tritt für den Fall ein, wo in Lösung gleichviel Mole $NonH$, SH und $NaOH$ zugegen sind, wie es im praktischen Beispiel der Fall ist bei der Mischung: 15 ccm Na-Nonylatlösung + 5 ccm norm. $^1/_{500}$ SH. Hier bleiben noch ebensoviele Moleküle Nonylsäure im gebundenen Zustand (als Non^--Ion) als Moleküle SH im freien, undissoziierten Zustand bleiben, und es ist (mit der gleichen Einschränkung wie [1a])

$$[Non^-] = [SH]$$

und daher auch

$$\left(\frac{[Non^-]}{[NonH]}\right)^2 = \frac{k}{k_s}. \tag{3}$$

Für k_s wurden aus Kohlrausch-Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte“ folgende Werte entnommen:

Ameisensäure . . . $21\cdot10^{-5}$ (25°) [1])
Essigsäure . . . . $1{\cdot}86\cdot10^{-5}$ (25°)
Propionsäure . . . $1{\cdot}3\cdot10^{-5}$ (25°).

Nach Gleichung (3) berechnen sich folgende Werte:

---

[1]) Die Versuchstemperatur war etwa 22°, doch ist der Temperaturkoeffizient der Fettsäuren recht geringfügig, so nach den Angaben von Lundén (über Essigsäure) und White und Jones (über Propionsäure).

Tabelle 6.

norm. $^1/_{500}$ SH	$[Non^-] \cdot 10^4$	$[NonH] \cdot 10^4$	$\frac{k}{k_s}$	$k \cdot 10^5$
5 ccm Ameisensäure. . . .	0·7	4·3	0·0265	0·56 [1])
5 „ Essigsäure	1·7	3·3	0·265	0·49
5 „ Propionsäure	1·9	3·1	0·375	0·49

Für den Fall, dass SH und $NonH$ nicht in äquivalenten Mengen in Lösung sind, ergibt Gleichung (2) die Werte:

norm. $^1/_{500}$ Essigsäure in ccm	$[Non^-] \cdot 10^4$	$[SH] \cdot 10^4$	$[NonH] \cdot 10^4$	$\frac{k}{k_s}$	$k \cdot 10^5$
5	1·7	1·7	3·3	0·265	0·49
4	2·1	1·1	2·9	0·275	0·51
3	2·5	0·5	2·5	0·20	0·37

norm. $^1/_{500}$ Ameisensäure in ccm [1])	$[Non^-] \cdot 10^4$	$[SH] \cdot 10^4$	$[NonH] \cdot 10^4$	$\frac{k}{k_s}$	$k \cdot 10^5$
5	0·7	0·7	4·3	0·0265	0·56
4	1·28	0·28	3·72	0·026	0·55
3	2·1	0·1	2·9	0·025	0·53

Die in den ersten Spalten verzeichneten Kubikzentimeterzahlen geben zugleich die mit 10^4 multiplizierten Gesamtkonzentrationen der zugesetzten Säure an. $[NonH]$ ist der Tabelle 5 entnommen.

$$[Non^-] = 5 - [NonH].$$

Ferner ist $[SH]$ die Differenz zwischen Gesamtkonzentration an zugesetzter Säure und der Konzentration der S^--Ionen, wobei wieder Gleichung (1a) zur Anwendung kommt. Geht man im Zusatz von SH noch weiter herab (unter 3 ccm), so wird $[SH]$ so gering, dass für k ganz unmögliche Werte entstehen, was nicht weiter zu verwundern ist, weil nunmehr dieselben Beobachtungsfehler eine viel grössere Wirkung entfalten als bei grossem $[SH]$. Hierzu kommt noch ein weiterer, aus dem folgenden sich ergebender Grund. Geringe $[SH]$

---

[1]) Die Werte für Ameisensäure bedürfen noch einer Korrektur nach S. 186.

zeigt besonders die Ameisensäure. Sie legt sich ganz eng an die Salzsäurekurve an, d. h. die Ameisensäure ist in solch geringen Konzentrationen fast gleich stark mit der Salzsäure, eine Tatsache, die in einer früheren Arbeit[1]) nicht beachtet wurde.

Die in der letzten Spalte verzeichneten k-Werte sind aus den Werten von $\frac{k}{k_s}$ errechnet und geben, wenn man von den etwas hohen Ameisensäurewerten zunächst absieht, in guter Übereinstimmung den Mittelwert $0{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$. An dem besonderen Verlauf der Säurekurven lässt sich ersehen, dass die Beziehung zwischen Nonylsäurekonzentration und Tropfengrösse ziemlich kompliziert ist. Gerade deshalb wurden den Betrachtungen nur die Punkte gleicher Ordinaten zugrunde gelegt. Zu beachten ist noch, dass die Kurve mit einer Tropfengrösse von 113·5 Teilstrichen anfängt (Wasserwert = 114·5). Es zeigt also bereits „neutrales“ Na-Nonylat schwache Aktivität. Es liegt nahe, hier hydrolytische Spaltung anzunehmen, die eine geringe $[NonH]$ bewirkt. Unter der Annahme einer Dissoziationskonstanten von $k = 0{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$ berechnet sich in der Tat eine Hydrolyse von 0·2% oder $[NonH] = [OH^-] = 0{\cdot}01 \cdot 10^{-4}$. Am Anfang der Kurve versagt demnach die Überlegung, dass die zugesetzte HCl genau ihr Äquivalent an $[NonH]$ in Freiheit setzt [Gleichung (1a)], da man vor jeglichem Säurezusatz bereits freie $NonH$ annehmen muss. Auch aus diesem Grunde ist der erste Teil der Kurve zu Vergleichsmessungen unbrauchbar.

Nähert man sich mehr und mehr der Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$, so muss man ferner bedenken, dass hier die Konzentration des vollständig dissoziierten Na-Nonylats gegen 0 zustrebt, so dass die in Freiheit gesetzte $NonH$ nicht mehr das hemmende Non^--Ion vorfindet und im Punkte 5 ungemindert wieder dissoziieren kann nach der Gleichung

$$NonH \rightleftarrows Non^- + H^+$$

oder

$$\frac{[Non^-] \cdot [H^+]}{[NonH]} = k = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-5}.$$

Aus

$$[Non^-] = [H^+] \quad \text{und} \quad [NonH] = 5 \cdot 10^{-4} - [Non^-]$$

folgt eine quadratische Gleichung für $[H^+]$, und es berechnet sich

$$[NonH] = 4{\cdot}52 \cdot 10^{-4}; \quad [H^+] = 0{\cdot}48 \cdot 10^{-4}.$$

---

[1]) Kolloid-Zeitschr. **26** (5), 196.

Entsprechend für den *HCl*-Zusatz 4 ccm ergibt sich

$$[NonH] = 3{\cdot}83 \cdot 10^{-4}; \quad [H^+] = 0{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$$

und weiter für 3 ccm norm. $^1/_{500}$ *HCl*

$$[NonH] = 2{\cdot}93 \cdot 10^{-4}; \quad [H^+] = 0{\cdot}07 \cdot 10^{-4}.$$

Hier läuft bereits wieder die so erzielte Kurve der wahren $[NonH]$-Konzentration (in der Zeichnung eng punktiert gegeben) in die Salzsäurekurve ein. Damit ergibt sich, dass die Nonylsäure bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ ihres *Na*-Salzes praktisch nicht mehr zu dissoziieren vermag. Die parallel zur Konzentrationsachse gemessenen Abstände beider Kurven geben zugleich die $[H^+]$ der Lösung, und es ist bemerkenswert, dass bis zu einem Zusatz von 3·5 ccm norm. $^1/_{500}$ *HCl* keine erhebliche Azidität zur Geltung kommt.

Dieses untere, der Korrektur bedürftige Kurvengebiet, kommt im wesentlichen nur für die Ameisensäure (und Salzsäure) in Gleichung (1a) zur Geltung. Zieht man hier die Divergenz zwischen $[Cl^-]$ und $[NonH]$ in Rechnung, so muss man den für Ameisensäure errechneten Quotienten $\frac{k}{k_s}$ einer Korrektur unterwerfen, wodurch in Tabelle 6 der Wert $k = 0{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$ herabgemindert wird. Dazu muss man auf die allgemeine Gleichung (1) zurückgreifen und darin setzen:

$$[NonH] = 4{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$$
$$[Non^-] = 0{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$$
$$[H^+] = 0{\cdot}205 \cdot 10^{-4} = 2{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$$
$$\frac{[S^-]}{[SH]} = \frac{k_s}{[H^+]} = \frac{21 \cdot 10^{-5}}{2{\cdot}05 \cdot 10^{-5}} = 10{\cdot}25$$
$$\frac{k}{k_s} = \frac{0{\cdot}95}{4{\cdot}05 \cdot 10{\cdot}25} = 0{\cdot}0228; \quad k = 0{\cdot}48 \cdot 10^{-5}.$$

Damit ist der Ameisensäurewert fast identisch geworden mit demjenigen der Essigsäure und Propionsäure.

Die nächstliegende Prüfung dieser Ergebnisse wäre eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Nonylsäure auf anderem Wege z. B. dem über die Leitfähigkeit. Der Weg ist jedoch schwer durchführbar wegen der Schwierigkeit in der Beschaffung reinsten Wassers für solch geringe Konzentrationsstufen und schliesslich auch in der genauen Konzentrationsbestimmung.

Eine Gegenüberstellung mit den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich aber bereits durch gegenseitige Division der Quotienten $\frac{k}{k_s}$, die ja ganz

ohne Zuhilfenahme von Literaturwerten gewonnen sind. (Die Prüfung dürfte wohl im Grunde dieselbe sein wie diejenige, die man in der Konstanz des Wertes k sehen kann.) Es verhalten sich:

a) nach Tropfenmessungen — b) nach Leitfähigkeitsmessungen

$$\frac{k\,(\text{Ameisensäure})}{k\,(\text{Essigsäure})} = \frac{0.27}{0.023} = 11.7; \quad \frac{21\cdot 10^{-5}}{1.86\cdot 10^{-5}} = 11.3.$$

$$\frac{k\,(\text{Ameisensäure})}{k\,(\text{Propionsäure})} = \frac{0.375}{0.023} = 16.3; \quad \frac{21\cdot 10^{-5}}{1.3\cdot 10^{-5}} = 16.1.$$

$$\frac{k\,(\text{Essigsäure})}{k\,(\text{Propionsäure})} = \frac{0.375}{0.27} = 1.39; \quad \frac{1.86\cdot 10^{-5}}{1.3\cdot 10^{-5}} = 1.43.$$

Zusammenfassung.

Mit dem Salzsäurezusatz 5 ccm ist im Prinzip derselbe Zustand erreicht, wie er im ersten Abschnitt behandelt worden ist: freie Nonylsäure in wässriger Lösung, die zum Teil (10%) dissoziiert ist und daher durch weiteren Säurezusatz in ihrer Aktivität gesteigert werden kann. Die gleichzeitige Gegenwart von Chlornatrium ist nach den Vorversuchen ohne Wirkung auf die Aktivität. Tatsächlich tritt denn auch bei weiterem Salzsäurezusatz ein weiteres Sinken in der Tropfengrösse ein bis zu einem konstanten Minimalwert:

Gesamtkonzentration an HCl oder $[Cl^-]$	Tropfengrösse	$[Non^-]\cdot 10^4$	$[NonH]\cdot 10^4$
$5\cdot 10^{-4}$	75.5	0.48	4.52
$6\cdot 10^{-4}$	73	0.2	4.8
$8\cdot 10^{-4}$	71	0.12	4.88
$10\cdot 10^{-4}$	71	0.05	4.95
$250\cdot 10^{-4}$	71	0.00	5.00

Hier sind die Konzentrationen an Nonylsäureanionen in ähnlicher Weise wie auf S. 185 u. 186 berechnet. Doch ist zu beachten, dass hier $[H^+] > [Non^-]$ ist. Die Nonylsäureionen verschwinden sehr bald, und bereits von $[Cl^-] = 10\cdot 10^{-4}$ ab verläuft die Salzsäurekurve praktisch horizontal. Ein starkes Herabsinken in der Tropfengrösse ist bei freier Nonylsäure bei einer Dissoziation von etwa 10% auch nicht zu erwarten (vgl. S. 176).

Würde man dagegen weiterhin den Zusatz von Essigsäure, Propionsäure usw. steigern, so kämen zunächst noch die Gesetze der Verteilung zur Anwendung, wie sie in Gleichung (2) niedergelegt sind.

Einen sehr schönen Überblick über die Ergebnisse dieser Arbeit bietet schliesslich noch die schematische Zeichnung (Fig. 3).

Das stöchiometrisch neutrale Salz der Nonylsäure zeigt geringe Aktivität, weil es durch Hydrolyse einen geringen Teil seiner Säure in freiem Zustand enthält. Durch geringen Zusatz von Lauge werden die letzten freien Moleküle ionisiert, die Tropfengrösse steigt zum

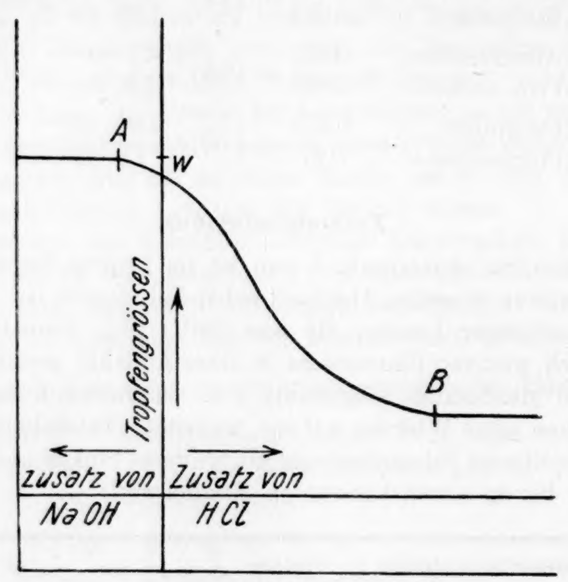


Fig. 3.

Volum *w* eines Wassertropfens an. Ein Zusatz von Salzsäure schafft neue freie Fettsäuremoleküle, die Tropfengrösse sinkt zu einem Minimum, das erreicht ist, wenn alle Fettsäureionen verschwunden sind. Links von A sind praktisch nur Non^--Ionen, rechts von B praktisch nur $NonH$-Moleküle, auf dem abfallenden Teil AB sind Ion und Molekül nebeneinander in Lösung.

Damit sind die Erscheinungen der Oberflächenaktivität wässriger Fettsäurelösungen auf Dissoziationsvorgänge zurückgeführt und die Möglichkeit gegeben, die Wirkung neuer Zusätze auf die Tropfengrösse im voraus zu berechnen.

Über die Trennung der Isotopen des Quecksilbers.

Von

J. N. Brönsted und G. von Hevesy.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 8. 21.)

1. Einleitung.

Die von verschiedenen Überlegungen gestützte Vermutung, dass die bisher nur im Bereiche radioaktiver Elemente nachgewiesene Erscheinung der Isotopie eine allgemeine Eigenschaft der Materie sei, ist durch die schönen Untersuchungen Astons[1]) zur Tatsache geworden. Das schon früher in der Radiochemie viel besprochene Problem der Trennung der Isotopen trat nunmehr in erhöhtem Masse in den Vordergrund des Interesses und wurde zu einem Problem noch allgemeinerer Bedeutung. Wir haben bereits an anderem Orte[2]) vorläufige Mitteilungen über die Resultate einer im hiesigen Laboratorium in Angriff genommenen Untersuchung über die Trennung der Isotopen gegeben. Die vorliegende Arbeit enthält eine nähere Besprechung der Prinzipien der angewandten Methoden, nebst den Ergebnissen weiterer Versuche.

2. Einige Methoden der Isotopentrennung.

Wegen der weitgehenden Unabhängigkeit der chemischen Eigenschaften von der Masse des Atoms kommen nur wenige Methoden zur

---

[1]) Phil. Mag. **38**, 707 (1919); **39**, 449 und 611 (1920); **40**, 628 (1920).

[2]) Nature **106**, 144 (1920); **107**, 619 (1921). Obzwar der in unserer ersten vorläufigen Mitteilung über die Trennung der Quecksilberisotopen mitgeteilte Trennungsbetrag den wahrscheinlichen Versuchsfehler schon um das 50fache überstieg, hat W. D. Harkins (Nature **107**, 146 [1921]) erst nach Wiederholung unserer Versuche sie als beweisend anerkannt. Wir freuen uns der Tatsache, dass unsere Methode auch in seinen Händen die zu erwartenden Resultate ergeben hat.

Trennung der Isotopen in Betracht, so z. B. die, welche es ermöglichen, die Verschiedenheit der Molekulargeschwindigkeiten (Atomgeschwindigkeiten), welche die Verschiedenheit der Atomgewichte der Isotopen mit sich bringt, auszunützen. Das ist etwa der Fall bei einer unvollständig verlaufenden Reaktion zwischen einer festen oder flüssigen und einer stark verdünnten gasförmigen Phase[1]) und so auch beim Verdampfungs- bzw. Kondensationsvorgang, die ja zu den allereinfachsten heterogenen Reaktionen gehören.

Befindet sich eine Flüssigkeit im Gleichgewichte mit ihrem Dampf, so prallen in der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl Dampfmoleküle an ihre Oberfläche an und bleiben an dieser haften[2]); zur Erhaltung des Gleichgewichtszustandes ist es nun notwendig, dass in der gleichen Zeit die gleiche Anzahl Moleküle aus der flüssigen in die dampfförmige Phase übertreten. Die Geschwindigkeit des Austausches der Moleküle zwischen den zwei Phasen hängt von der Dichtigkeit des Dampfes und der mittleren Geschwindigkeit der Dampfmoleküle ab; je schneller die letztere ist, desto mehr Dampfmoleküle werden in der Zeiteinheit die Flüssigkeitsoberfläche erreichen, desto reger wird der Austausch der Moleküle zwischen den zwei Phasen sein.

Wir wollen jetzt eine zu je 50% aus zwei Isotopen zusammengesetzte Flüssigkeit betrachten; in diesem Falle wird infolge der Gleichheit des Dampfdruckes[3]) der zwei Isotopen die Dampfphase dieselbe

---

[1]) Ein konkretes Beispiel veranschaulicht am klarsten die Verhältnisse: Durch eine Silberröhre streicht Chlorgas. Von den Chlormolekülen, welche auf ihrem Wege an die Röhrenwand anprallen, soll nur ein kleiner Bruchteil als Chlorsilber zurückgehalten werden; dann wird das leichtere Chlor (Atomgewicht = 35) infolge seiner grösseren Molekulargeschwindigkeit verhältnismässig öfter an die Silberwand anprallen als das schwerere Chlor (Atomgewicht = 37) und so vom ersteren mehr als Chlorsilber gebunden werden als vom letzteren. Eine einfache Überlegung lehrt, dass dabei das Verhältnis $\frac{AgCl^{35}}{AgCl^{37}}$ im günstigsten Falle gleich $\sqrt{\frac{37}{35}}$ mal das in der Gasphase vorhandene Verhältnis der zwei Isotopen ist.

Bei dieser Überlegung ist allerdings der mögliche Einfluss der Grösse der Geschwindigkeit der Chlormoleküle auf den Erfolg des Zusammenstosses (Silberchloridbildung) unberücksichtigt gelassen, sowie die Tatsache, dass in der Gasphase sowohl $(Cl^{35})_2$, $(Cl^{37})_2$ wie $(Cl^{35}Cl^{37})$ Moleküle vorhanden sind.

[2]) M. Knudsen, Ann. d. Physik **47**, 697 (1915). R. W. Wood, Phil. Mag. **30**, 300 (1915).

[3]) Dass die Gleichheit der Dampfdrücke der Isotopen mit der Verschiedenheit ihrer Verdampfungsgeschwindigkeiten vereinbar ist, geht aus folgender Überlegung hervor: Der Dampfdruck ist sowohl der Anzahl Stösse, welche der Dampf auf die Gefässwand ausübt, wie der übertragenen Bewegungsgrösse proportional, es verhalten sich demnach

Zusammensetzung haben wie die Flüssigkeit. Unbeschadet dieser Gleichheit der Zusammensetzung wird ein regerer Austausch zwischen den leichteren als zwischen den schwereren Isotopen innerhalb der zwei Phasen stattfinden. Die ersteren haben nämlich ihrer kleinen Masse (m_1) entsprechend stets, da ja $mv^2 = \text{Konst.}$ ist, eine grössere Geschwindigkeit v_1 als die letzteren — deren Masse bzw. Geschwindigkeit wir mit m_2 bzw. v_2 bezeichnen wollen — und so werden

$$\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

mal mehr vom leichteren als vom schwereren in der Zeiteinheit in die flüssige Phase übergeführt bzw. ihr entnommen werden.

Die Kompensation, welche der schnellere Austritt des leichteren Isotopen aus der Flüssigkeit, durch den schnelleren Eintritt aus der Dampfphase im Gleichgewichtszustand, erfährt, hindert uns daran, diese Vorgänge zur Trennung der Isotopen auszunützen. Verhindern wir jedoch die Kompensation durch Ausschluss eines der zwei Teilvorgänge, so bietet sich ein einfacher Weg eine partielle Trennung der Isotopen zu erzielen. Es geschieht das am einfachsten dadurch, dass man die Flüssigkeit im Vakuum verdampfen lässt und gegenüber der Flüssigkeitsoberfläche eine stark gekühlte Glasfläche anbringt. Wenn nur der Dampfdruck der Flüssigkeit genügend gering ist, wird jedes Molekül, das die Flüssigkeit verliess, die gekühlte Wand erreichen, bevor es Gelegenheit gehabt hat, mit anderen Molekülen zusammenzutreffen, und so in die Flüssigkeit zurückgeworfen zu werden. Jedes an die entsprechend gekühlte Wand aufprallende Molekül wird von ihr festgehalten, in festen Zustand übergeführt und jeder weiteren Wiederverdampfung entzogen. Wie aus den oben erwähnten Überlegungen folgt, wird sich in diesem „idealen Destillat"

$$\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

mal mehr vom leichteren Isotopen befinden als in der Ausgangssubstanz. Durch wiederholte ideale Destillation der so erhaltenen Fraktion kann dann die partielle Trennung weiter geführt werden.

Die Anwendbarkeit der Verdampfungsmethode ist an zwei Bedingungen geknüpft:

a) Kein zu grosser Dampfdruck der Flüssigkeit und gutes Vakuum, um einen Zusammenstoss der verdampfenden Moleküle miteinander

---

die Dampfdrucke der zwei Isotopen wie $\frac{v_1 \cdot m_1 v_1}{v_2 \cdot m_2 v_2}$, das jedoch bei derselben Temperatur stets gleich eins ist.

oder anderen Molekülen und eine dadurch bedingte Reflexion und Rücktritt in die flüssige Phase zu vermeiden.

b) Möglichst gleiche Zusammensetzung der Flüssigkeitsoberfläche und des Flüssigkeitsinneren. Findet kein genügend schneller Austausch der Atome zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Inneren der Flüssigkeit statt, so wird sich eben das schwerere Isotop an der Oberfläche anreichern und bald jede weitere Trennung der Isotopen vereiteln.

Wie wir später (Kapitel 3) sehen werden, bedeuten diese Bedingungen in vielen Fällen keine störende Beschränkung der praktischen Anwendbarkeit der Verdampfungsmethode, soweit sich die zu trennende Substanz im flüssigen Aggregatzustande befindet, wogegen die weitgehende Nichterfüllung der Bedingung (b) die Anwendbarkeit der Verdampfungsmethode im Falle fester Medien so gut wie stets ausschliesst.

Die zweite von uns benutzte Trennungsmethode bedient sich der Effusionsvorgänge. Findet eine molekulare Strömung[1]) eines isotopen Dampfgemisches durch eine enge Öffnung statt, so wird das leichtere Isotop (Atomgewicht $= m_1$), das infolge seiner grösseren Molekulargeschwindigkeit verhältnismässig öfter an die Öffnung anprallt als das schwerere, mit einer grösseren Wahrscheinlichkeit durch die Öffnung gelangen können, als das schwerere (Atomgewicht $= m_2$). Die durch die Öffnung gelangten Atome werden jenseits dieser kondensiert, die Wahrscheinlichkeit, dass, bevor das eintritt, Dampfmoleküle durch die enge Öffnung hindurch den umgekehrten Weg gehen können, ist eine sehr geringe. Waren in der Ausgangssubstanz die zwei Isotopen im Verhältnis 1 : 1 vertreten und ging nur ein kleiner Bruchteil durch die enge Öffnung, so werden wir jenseits der Öffnung die Isotopen nunmehr im Verhältnisse

$$\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

antreffen. Auch diese Methode, die im übrigen kein so schnelles Arbeiten wie das zuerst erwähnte Verfahren erlaubt, lässt demnach im günstigsten Falle eine Verschiebung der Zusammensetzung des Isotopengemisches erwarten, die der Quadratwurzel des Verhältnisses der Molekulargewichte der zwei Isotopen proportional ist. Da es jedoch von prinzipieller Bedeutung war, die Trennung auch nach einer solchen Methode zu erzielen, traten wir auch diesen Weg an.

---

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Physik **29**, 186 (1909).

3. Die Trennung der Quecksilberisotopen durch Zuhilfenahme der Verschiedenheit ihrer Verdampfungsgeschwindigkeiten.

Mannigfaltige Gründe haben uns veranlasst, die Reihe der Mischelemente, die in Reinelemente zerlegt werden sollen, mit dem Quecksilber zu beginnen. Der Druck des Quecksilberdampfes lässt sich in dem besonders bequem zugänglichen Temperaturintervall von 0° bis 100° innerhalb weiter Grenzen variieren, welche sowohl einen praktisch verschwindenden, wie den bereits recht beträchtlichen Dampfdruck von etwa 0·3 mm umfassen; dann sind die mittlere freie Weglänge und andere in der kinetischen Theorie der Gase eine Rolle spielende Grössen im Falle des Quecksilbers gut bekannt. Es gibt kaum eine zweite Substanz, die mit so wenig Arbeitsaufwand in reinem Zustande darstellbar ist wie das Quecksilber, auch keine Substanz, deren Dichte so leicht und genau festgestellt werden kann. Eine Dichtebestimmung ist jedoch der am leichtesten zugängliche und genaueste Weg um die erfolgte partielle oder vollständige Trennung der Isotope festzustellen. Bekanntlich sind die Volumina isotoper Atome gleich[1]), so dass sich die Dichten der Isotopen so verhalten, wie ihre Massen, d. h. ihre Atomgewichte. Ein einfacher Vergleich der Dichte des „normalen“ und des „getrennten“ Quecksilbers erlaubt sofort die vollzogene Trennung und deren Ausmass festzustellen.

a) Die Versuchsanordnung.

Zur Trennung der Quecksilberisotopen bedienten wir uns der folgenden Versuchsanordnung: Im Kolben der Fig. 1 werden etwa 300 ccm *Hg* untergebracht, der Zwischenraum zwischen dem äusseren und inneren Kolben *H* mit der Hilfe einer Volmerpumpe die bei *B* angeschlossen war, hoch evakuiert und der Kolben *A* nunmehr mit flüssiger Luft gefüllt. Die Entfernung zwischen der Quecksilber- und der mit flüssiger Luft gekühlten Glasoberfläche beträgt 1—2 cm. Da die Verdampfung bei Zimmertemperatur recht langsam vor sich geht, haben wir das Quecksilber, dadurch dass wir das umgebende Ölbad *C* auf etwa 40° bis 60° erwärmt haben, auf diese Temperatur gebracht. Nachdem wir einen gewissen Teil der Quecksilbermenge verdampft hatten, entfernten wir den zurückgebliebenen „schweren“ Anteil dadurch, dass wir auch den Raum *E* evakuierten und den Quecksilberhahn *D* öffneten, wo-

[1]) Vgl. die von Th. W. Richards und Ch. Wadsworth [Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 221 (1916)] festgestellte Übereinstimmung, ferner F. Soddy, Nature **107**, 41 (1921) und insbesondere die diesbezüglichen Folgerungen, welche sich aus der Bohrschen Theorie der Serienspektren ergeben.

durch das Quecksilber durch die Kapillare hindurch in den Raum E und nach Schliessen des Hahnes D und Öffnen von G in ein Sammelgefäss übertrat. Jetzt liess man die flüssige Luft aus dem Kolben A verdampfen, das feste Quecksilber begann zu schmelzen, tropfte ins Gefäss H und wurde von dort ebenso wie das „schwere" Quecksilber entfernt. Suchten wir möglichst schweres Quecksilber zu erhalten, so haben wir den Rückstand weiter verarbeitet; handelte es sich darum das „leichte" zu gewinnen, so wurde das Destillat sukzessiven Destillationen unterworfen. Im späteren Laufe der suksessiven Verdampfungen verwendeten wir erst ein mittelgrosses, in welchem etwa 40 ccm Queck-

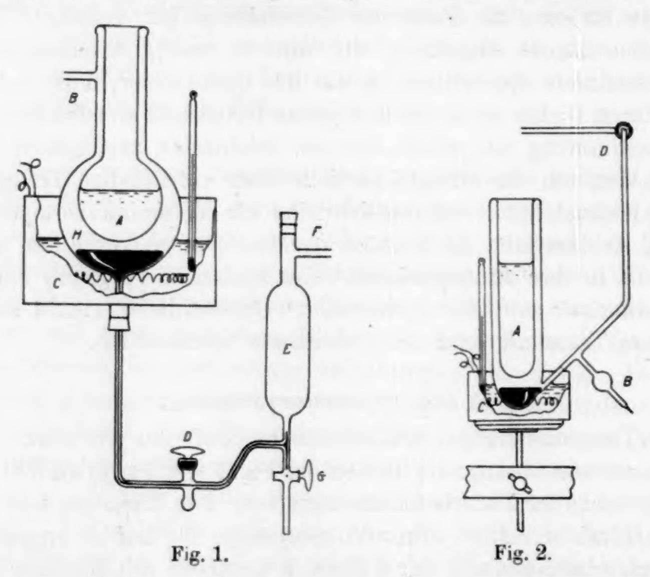


Fig. 1. Fig. 2.

silber, später ein ganz kleines Dewargefäss, in welchem etwa 8 ccm Quecksilber untergebracht wurden. Einen dieser Apparate zeigt Fig. 2. Nebst der zylindrischen Form unterscheidet er sich von dem im Fig. 1 abgebildeten darin, dass an ihm kein Barometerverschluss angebracht ist; das „schwere" Quecksilber kann hier aus dem Gefäss dadurch entfernt werden, dass der Schliff bei D und somit der ganze Apparat um etwa 50° gedreht wird, es fliesst dann das Quecksilber in die Kugel B über. Man unterbricht jetzt das Vakuum, bricht die Spitze der an die Glaskugel angeschmolzenen Kapillare ab und sammelt das ausfliessende Quecksilber; das nach dem Verdampfen der flüssigen Luft abtropfende und sich im unteren Teile des Dewargefässes ansammelnde Quecksilber wird dann auf ähnliche Weise aus diesem entfernt.

Bei der in der Fig. 1 abgebildeten Anordnung verdampften bei 45° pro Stunde etwa 6 ccm, was einer Verdampfung von 0·05 ccm Quecksilber pro qcm Oberfläche entspricht. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des Quecksilbers rund 0·01 mm und die mittlere freie Weglänge in ruhendem Dampfe etwa 0 mm. Es waren also hier die idealen Trennungsbedingungen nahezu erfüllt. Doch lässt sich der Verdampfungsvorgang wesentlich schneller ausführen ohne dadurch das Ausmass der Trennung zu verringern. Beim Arbeiten bei etwa 120° konnten sogar in dem in Fig. 2 abgebildeten Apparat 1·5 ccm pro qcm Oberfläche pro Stunde verdampft werden, wobei die erreichte Trennung der Isotopen nur wenig ungünstiger war als bei den unter idealen Bedingungen ausgeführten Versuchen. Bei dem bei dieser Temperatur herrschenden Dampfdruck von 0·7 mm beträgt die mittlere freie Weglänge nur noch 0·15 mm, also nur einen ganz kleinen Bruchteil der Entfernung zwischen der warmen Quecksilber- und kalten Glasfläche. Dass die Trennung trotzdem gelang, erklärt sich dadurch, dass die Strömung des Quecksilberdampfes von der warmen zur kalten Fläche eine einseitig gerichtete ist und das Vorhandensein des kräftigen Gefälles den Rücktritt der verdampften Moleküle in die Flüssigkeit verhindert. Die „freie Weglänge“ unter diesen Bedingungen wird daher die Weglänge, die wir unter normalen Bedingnngen im gesättigten Dampf von derselben Temperatur antreffen, um ein Mehrfaches übersteigen.

Dass beim sehr raschen Verdampfen, wenn nur keine fremden Gasarten vorhanden sind, die Trennung der Isotopen noch gelingt, zeigt ferner, dass der Austausch der Quecksilberatome zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Flüssigkeitsinnern ausserordentlich rasch stattfindet (vgl. S. 192). Soweit dieser nur durch Diffusion besorgt wird, lässt sich die dazu erforderliche Zeit annähernd berechnen. Wir können nämlich für die Geschwindigkeit, mit welcher das Quecksilber im Quecksilber diffundiert (Selbstdiffusion) mit ziemlicher Annäherung, die des Bleis in Quecksilber setzen [1]). Die Diffusionskonstante des Bleis in Quecksilber beträgt bei der Temperatur von 100° rund $3 \cdot 10^{-5}$ qcm sec^{-1} [2]), und da das mittlere Verschiebungsquadrat der Moleküle pro sec. mit der Diffusionskonstante durch die Gleichung

$$r^2 = 2D$$

verknüpft ist, beträgt die mittlere Verschiebung der Quecksilbermoleküle

[1]) Vgl. Groh und Hevesy, Ann. d. Physik **63**, 92 (1920).
[2]) M. v. Wogau, Ann. d. Physik **23**, 345 (1907).

im Quecksilber rund $5 \cdot 10^{-3}$ cm sec^{-1}. Es folgt aus dieser Berechnung, dass, soweit pro qcm Oberfläche in der Zeiteinheit nicht mehr als $5 \cdot 10^{-3}$ ccm verdampft, die Trennung der Isotopen infolge Anreicherung der schwereren Molekülart an der Oberfläche nicht vereitelt wird.

b) Die Versuchsergebnisse.

Als Ausgangsmaterial dienten 2700 ccm reinstes Quecksilber. Diese wurden zu je 300 ccm im grossen Apparat (Fig. 1) der „idealen Destillation“ unterworfen, die so lange fortgesetzt wurde, bis etwa ein Viertel der Quecksilbermenge überdestilliert war. Wir erhielten so insgesamt 2062 ccm Rückstand und 642 ccm Destillat, die wir als R_1 bzw. D_1 bezeichnen.

Um schweres Quecksilber zu erhalten, haben wir R_1 derselben Behandlung unterworfen wie das Ausgangsmaterial und bekamen dann 1602 ccm Rückstand (R_2) und 460 ccm Destillat ($R_1 D_1$). In derselben Weise fortsetzend, erhielten wir stetig abnehmende Rückstandmengen (R_3, R_4 ...) von stets zunehmender Dichte. Von R_{10} an waren die erhaltenen Quecksilbermengen zu klein geworden um sie im grossen Apparat zu verarbeiten, von da an kam deshalb der mittelgrosse, von R_{14} an der kleine Apparat zur Verwendung.

Den Gang der gesamten Rückstandsverarbeitung zeigen die Zahlen der Tabelle 1, die auch die gefundenen Dichten enthalten.

Tabelle 1.

Fraktion	Volumen	Dichte	Fraktion	Volumen	Dichte
			Gew. Hg.	2700	1·000000
D_1	642	0·999977	R_1	2062	—
$R_1 D_1$	461	0·999989	R_2	1601	1·000016
$R_2 D_1$	320	—	R_3	1283	—
$R_3 D_1$	243	—	R_4	1030	1·000024
$R_4 D_1$	235	—	R_5	791	—
$R_5 D_1$	202	—	R_6	585	1·000034
$R_6 D_1$	94	—	R_7	489	—
$R_7 D_1$	115	—	R_8	382	1·000053
$R_8 D_1$	105	—	R_9	268	—
$R_9 D_1$	82	—	R_{10}	185	—
$R_{10} D_1$	35	—	R_{11}	150	—
$R_{11} D_1$	22	—	R_{12}	128	1·000079
$R_{12} D_1$	87	1·000060	R_{13}	42	—
$R_{13} D_1$	31·5	1·000090	R_{14}	10·3	1·000134
$R_{14} D_1$	4·8	—	R_{15}	5·5	1·000153
$R_{15} D_1$	4·4	—	R_{16}	1·1	—
$R_{16} D_1$	0·5	—	R_{17}	0·5	—
$R_{17} D_1$	0·3	—	R_{18}	0·2	1·00023

Wie Tabelle 1 zeigt, wächst die Dichte der R-Fraktionen mit dem Grad der Einengung stetig an und ist im Falle des schwersten Quecksilbers nahezu $^1/_4\,^0/_{00}$ grösser als in dem des „gewöhnlichen“. Die Zahlen sind in Fig. 3 graphisch dargestellt; die Abszisse stellt den natürlichen Logarithmus des Verhältnisses des Rückstands- und Anfangsvolumens dar, die Bedeutung der geradlinig verlaufenden Ordinate wird in Kap. 5 (S. 202) besprochen.

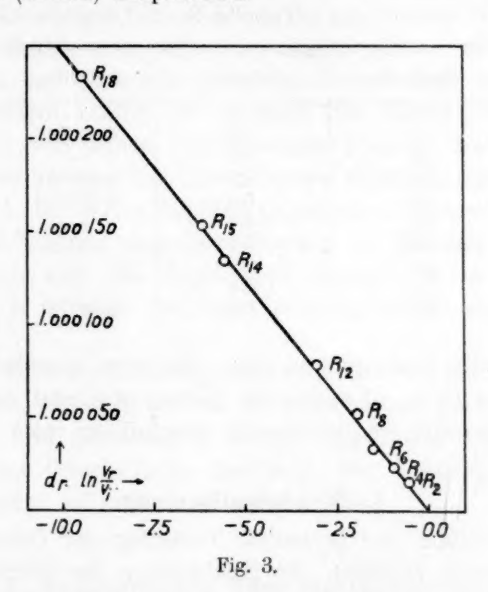


Fig. 3.

Um leichtes Quecksilber zu gewinnen, wurde D_1 weiter destilliert und so in ein Destillat D_2 und einen Rückstand D_1R_1 zerlegt. Nur D_2 wurde weiter verarbeitet usw.; die diesbezüglichen Zahlen enthält Tabelle 2.

Tabelle 2.

Fraktion	Volumen	Dichte	Fraktion	Volumen	Dichte
			D_1	642	0·999977
D_1R_1	472	0·999979	D_2	154	0·999953
D_2R_1	101	0·999961	D_3	50	0·999933
D_3R_1	35·5	0·999941	D_4	13·5	0·999911
D_4R_1	10	0·999914	D_5	3·3	0·999881

Wie erwartet, haben die D-Fraktionen stets abnehmende Dichten. Von D_5 an konnte die geschilderte systematische Arbeitsweise wegen

der Kleinheit der Materialmengen nicht mehr mit Vorteil fortgesetzt werden; es erwies sich als günstiger, die Rückstände hochwertiger Destillate auf leichtes Quecksilber zu verarbeiten und die so erhaltenen verschiedenen Quecksilberfraktionen von ähnlicher Dichte zu vereinigen. Dadurch wurde es möglich, die sonst sehr schnell abnehmende Menge der zur Destillation gelangenden höheren Fraktionen wesentlich zu vermehren.

Tabelle 3.

Fraktion	Volumen	Dichte
D_6	7·0	0·999874
D_7	3·9	—
D_8	2·3	0·999824
D_9	0·9	0·999779
D_{10}	0·7	—
D_{11}	0·55	—
D_{12}	0·5	—
D_{13}	0·4	—
D_{14}	0·2	0·99974

Die leichteste Fraktion hat somit eine vom gewöhnlichen Quecksilber um etwa $^1/_4\,^0/_{00}$ abweichende Dichte, während der Dichteunterschied des schwersten und leichtesten Quecksilbers etwa $^1/_2\,^0/_{00}$ beträgt.

4. Dichtebestimmung.

Zur Feststellung der partiellen Trennung der Quecksilberisotope diente, wie bereits erwähnt, die Bestimmung der Dichte der mittelst des geschilderten Trennungsverfahrens erhaltenen Fraktionen. Unter Annahme der Gleichheit der Atomvolumina der Isotope verläuft die Änderung der mittleren Atomgewichte den Dichten direkt proportional.

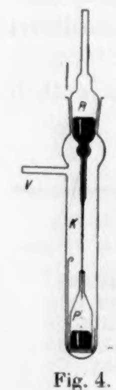


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt die zur Dichtemessung verwendete Anordnung. Das Quecksilber wird in das Reservoir R eingebracht, der unten in eine Kapillare K endet, die so dünn ausgezogen ist, dass das Quecksilber nicht von selbst herauslaufen kann. Die Kapillare wird durch den 0·3 mm engen Hals der kleinen, als Pyknometer dienenden Flasche P eingeführt. Wenn nun die Röhre V mit der Gaedepumpe verbunden wird, so treibt der entstandene Überdruck das Quecksilber durch die Kapillare, und das Pyknometer wird allmählich mit Quecksilber gefüllt; R wird dann entfernt, das Pyknometer in einen Thermostaten gebracht, in welchem er etwa $1^1/_2$ Stunden lang belassen und nach

Entfernung des kleinen, infolge der Erwärmung ausgetretenen Quecksilbertropfens gewogen wird.

Wir verwendeten zwei Pyknometer, deren Volumina etwa 5 bzw. 1·3 ccm betrug. Mit dem ersteren konnten die Messungen mit der Genauigkeit von $2:10^6$ ausgeführt werden, mit dem zweiten mit einer entsprechend kleineren. Zur Bestimmung ganz kleiner Mengen (etwa 0·2 ccm) der schwersten und leichtesten Fraktionen wurde als Pyknometer ein dickwandiges Glasrohr von 0·1 mm lichter Weite verwendet, dessen beide Enden sehr fein ausgezogen waren. Das Quecksilber wurde hier in das senkrecht gehaltene Pyknometer eingesogen, und da es aus diesem infolge der Feinheit der oberen Öffnung auch im Vakuum nicht von selber herausfliessen konnte, war es möglich es in umgekehrter Stellung im Thermostaten unterzubringen. Infolge der geringen Kapazität dieses Kapillarpyknometers können mit ihm keine so genauen Messungen ausgeführt werden als mit den zwei zuerst erwähnten, doch kam das Kapillarpyknometer erst in den Fällen zur Verwendung, in welchen die Dichteänderung bereits eine sehr beträchtliche war.

Das zur Dichtebestimmung dienende Quecksilber lag in reinster Form vor. Wir überzeugten uns bei jeder untersuchten Fraktion, dass eine weitere, auf gewöhnliche Weise ausgeführte Vakuumdestillation die Dichte des Quecksilbers innerhalb der Grenzen unserer Messgenauigkeit nicht zu beeinflussen vermochte.

5. Rechnerisches über Isotopentrennung.

Liegt ein aus zwei Isotopen bestehendes Mischelement vor, dessen Komponenten mit der Hilfe des geschilderten Verdampfungsverfahrens getrennt werden sollen, so lässt sich die Verschiebung, welche das Verbindungsgewicht des Mischelementes infolge der einzelnen Trennungsoperationen erleidet, folgendermassen berechnen: Es seien N_1 und N_2 die Zahlen der anfangs vorhandenen, n_1 und n_2 die der verdampften Moleküle des ersten bzw. zweiten Isotops, M_1 und M_2 die entsprechenden Molekulargewichte (Atomgewichte), dann ergibt sich, die oben (S. 191) besprochenen idealen Bedingungen vorausgesetzt, die für unsere Berechnung grundlegende Differentialgleichung:

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \left(\frac{N_1 - n_1}{N_2 - n_2}\right) \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}} \qquad (1)$$

deren Integration die Gleichung

$$\ln \frac{N_1 - n_1}{N_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \ln \frac{N_2 - n_2}{N_2}$$

liefert. In dem speziellen Falle, den wir vorerst annehmen wollen, dass das anfängliche Mischungsverhältnis der zwei Isotopen gleich eins ist, können wir

$$N_1 = N_2 = 1$$

ferner

$$M_1 = M_i(1 + \varDelta); \quad M_2 = M_i(1 - \varDelta)$$

setzen, wo M_i das Verbindungsgewicht des Mischelements in seinem ursprünglichen Zustande bezeichnet. Wir erhalten dann

$$\frac{\ln(1 - n_1)}{\ln(1 - n_2)} = \sqrt{\frac{1 + \varDelta}{1 - \varDelta}}$$

oder mit grosser Annäherung

$$\frac{\ln(1 - n_1)}{\ln(1 - n_2)} = 1 + \varDelta. \tag{2}$$

Wir wollen jetzt berücksichtigen, dass das Verbindungsgewicht der bei der Destillation zurückgebliebenen Fraktion durch den Ausdruck

$$M_r = \frac{(1 - n)M_1 + (1 - n_2)M_2}{2 - (n_1 + n_2)} \tag{3}$$

und das Verhältnis des anfänglichen und des nach der Destillation zurückgebliebenen Volumens durch

$$\frac{v_i}{v_r} = \frac{2}{2 - (n_1 + n_2)} \tag{4}$$

gegeben ist. Es ergibt sich dann:

$$\frac{M_r}{M_i} = 1 + (n_1 - n_2)\frac{\varDelta}{2}\frac{v_i}{v_r} \tag{5}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} 1 - n_1 &= \frac{v_r}{v_i}\left(1 + \frac{1 - \frac{M_r}{M_i}}{\varDelta}\right) \\ 1 - n_2 &= \frac{v_r}{v_i}\left(1 - \frac{1 - \frac{M_r}{M_i}}{\varDelta}\right) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Setzen wir die zwei letzten Gleichungen in (2) ein, und bezeichnen wir das Verhältnis der Verbindungsgewichte $\frac{M_r}{M_i}$, das ja gleich dem

der entsprechenden Dichten ist, mit d_r — diese Grösse bedeutet demnach einfach die Dichte des zurückgebliebenen Anteils bezogen auf die der Normalsubstanz als Einheit — so ergibt sich

$$\frac{\ln \frac{v_r}{v_i} + \frac{1-d_r}{\Delta}}{\ln \frac{v_r}{v_i} - \frac{1-d_r}{\Delta}} = 1 + \Delta$$

oder umgeformt:

$$1 - d_r = \frac{\Delta^2}{2+\Delta} \ln \frac{v_r}{v_i}. \qquad (7)$$

Mittelst dieser Gleichung berechnet sich Δ und somit auch das Molekulargewicht (Atomgewicht) der beiden Reinelemente aus dem Grad der Einengung $\frac{v_r}{v_i}$ und der relativen Dichte des Rückstands d_r. Die Gültigkeit der obigen Gleichung kann am besten durch den Nachweis erbracht werden, dass sie für alle zusammengehörigen Werte von d_r und $\frac{v_r}{v_i}$ durch einen einzigen Δ-Wert befriedigt werden kann. Um diesen zu erbringen, berechnen wir aus der Gleichung (7) die Dichte unserer Quecksilberrückstände (dr), wobei wir Δ stets gleich 0·0070 setzen. Tabelle 4 zeigt die so berechneten, sowie die experimentell

Tabelle 4.

Fraktion	Dichte gef.	Dichte ber.	Fraktion	Dichte gef.	Dichte ber.
R_2	1·000016	1·000013	D_1	0·999977	0·999979
R_4	1·000024	1·000024	D_2	0·999953	0·999956
R_6	1·000034	1·000038	D_3	0·999933	0·999935
R_8	1·000053	1·000048	D_4	0·999911	0·999913
R_{12}	1·000079	1·000075	D_5	0·999881	0·999890
R_{14}	1·000134	1·000137			
R_{15}	1·000153	1·000152			
R_{18}	1·00023	1·000234			

festgestellten Dichten. Die gefundenen und berechneten Zahlen stimmen gut überein, wir können, wie später noch ausführlicher begründet wird, aus der Übereinstimmung schliessen, dass die Verdampfung des Quecksilbers bei unseren Versuchen den theoretischen Annahmen entsprechend stattfand (umgekehrte Proportionalität der Verdampfungsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel des Atomgewichts), ferner, dass der Trennungsvorgang des Quecksilbers so verläuft, wie der eines Mischelementes, das zu gleichen Teilen aus zwei Reinelementen vom

Atomgewichte

$$M_1 = M_i(1 + \Delta) = 200{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}0070 = 202{\cdot}0$$

$$M_2 = M_i(1 - \Delta) = 200{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}9930 = 199{\cdot}2$$

besteht. Die Resultate sind in Fig. 3 graphisch dargestellt, aus der die Erfüllung der von (7) geforderten linearen Beziehung zwischen d_r und $\ln \frac{v_r}{v_i}$ hervorgeht.

Bei der obigen Berechnung wurde, wie bereits erwähnt, die Annahme gemacht, dass die zwei Reinelemente im gleichen Atomverhältnisse im Mischelement vorhanden sind. Lässt man diese Annahme fallen, so gibt es wohl unendlich viele M_1- und M_2-Werte, die den M_i-Wert befriedigen. Doch ist in diesen Fällen der Verlauf der Trennungskurve (d. h. die Abhängigkeit der Rückstandsdichte dr vom Grad der Einengung $\frac{v_r}{v_i}$) auch stets eine andere. Die Kenntnis des Laufes der Trennungskurve erlaubt uns somit diese Unbestimmtheit einzuschränken. Es ist allerdings notwendig, einen längeren Lauf der Kurve zu betrachten als den durch unsere Versuche gelieferten, denn soweit man nur die Ergebnisse der ersten Trennungsoperationen betrachtet, erhält man auch dann praktisch zusammenfallende Trennungskurven, wenn die zwei Reinelemente im Mischelement in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorhanden sind. Um diesen Punkt näher zu erläutern, gehen wir von den Gleichungen (8) und (9) aus, die das Atomgewicht des unveränderten Mischelements und das des ersten, in kleinen Mengen übergegangenen Destillats darstellen.

$$M_i = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_1 + N_2} \tag{8}$$

$$M_d = \frac{M_1 \sqrt{M_1} + N_2 \sqrt{M_2}}{\frac{N_1}{\sqrt{M_1}} + \frac{N_2}{\sqrt{M_2}}}. \tag{9}$$

Wenn wir jetzt

$$\frac{N_1}{N_2} = \alpha$$

und

$$\frac{M_1}{M_2} = \beta^2$$

setzen, so ergibt sich:

$$\frac{M_i}{M_d} = \frac{(\alpha + \beta)(\alpha\beta^2 + 1)}{\beta(\alpha + 1)(\alpha\beta + 1)} \tag{10}$$

was praktisch, soweit die Atomgewichte M_1 und M_2 nicht allzu verschieden sind, mit dem folgenden Ausdruck identisch ist:

$$\frac{M_1}{M_d} - 1 = \frac{1}{d_d} - 1 = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)^2} \cdot (\beta - 1)^2 \tag{11}$$

wo d_d die Dichte des ersten Destillats bedeutet. Der Wert von d_d lässt sich entweder aus dem Ergebnisse einer einzelnen Destillation unmittelbar bestimmen oder mit grösserer Genauigkeit aus der Gleichung:

$$d_d = \sqrt{1 - \Delta^2} \tag{12}$$

berechnen.

Dieser Ausdruck liefert in Gleichung (11) eingesetzt

$$\frac{2\alpha}{(1+\alpha)^2} (\beta - 1)^2 = \frac{\Delta^2}{2 - \Delta^2} \tag{13}$$

und falls der Wert von Δ klein ist

$$\frac{2\alpha}{(1+\alpha)^2} (\beta - 1)^2 = \frac{\Delta^2}{2}. \tag{14}$$

Ist Δ gegeben, so gehört in Gleichung (14) zu jedem Wert von α nur ein bestimmter β-Wert, d. h. wenn nebst dem experimentell bestimmten Δ, das Mischungsverhältnis der Reinelemente im Mischelement bekannt ist, wird dadurch das Atomgewicht der beiden Reinelemente bestimmbar[1]).

Im Falle des Quecksilbers, wo ja $\Delta = 0{\cdot}0070$ beträgt, gehören zu den α-Werten 1, 4, 9 usw., die aus der Tabelle 5 ersichtlichen β, sowie M_2- und M_1-Werte.

Tabelle 5.

α	β	M_2	M_1	$M_2 - M_1$
1	1·00702	202·0	199·2	2·8
4	1·00877	201·3	197·8	3·5
9	1·01171	201·1	196·4	4·7

Man wird demnach den gefundenen Zahlen dadurch gerecht, dass man das gewöhnliche Quecksilber als aus den Reinelementen 202·0 und 199·2 zu gleichen Volumteilen zusammengesetzt betrachtet, oder aus 201·3 und 197·8, wobei das erstere viermal so stark im Mischelement vertreten ist, als das letztere usw.

[1]) Die Gleichung (14) verleiht der anfänglich nur für den Fall eines aus zwei Isotopen in gleichen Mengen bestehenden Mischelements definierten Grösse Δ eine allgemeinere Bedeutung bei der Verwertung von Trennungsergebnissen.

Vergleichen wir unsere Resultate mit denen Astons[1]), wie dieser sie mit Hilfe seines Massenspektrographen erhielt, so ist insoweit eine Übereinstimmung vorhanden, als Aston eine dem Atomgewicht 202 entsprechende starke Linie fand und eine unaufgelöste Bande, deren „Schwerpunkt" dem Atomgewicht von etwa 199 entspricht. Das Vorhandensein sehr geringer Mengen eines Isotops mit dem Atomgewicht 204, wie es gleichfalls aus den Astonschen Versuchen folgt, entzieht sich dem Nachweis bei unseren Trennungsversuchen, wenn diese nicht noch ganz wesentlich weiter geführt werden.

Bei den angeführten numerischen Rechnungen bedienten wir uns der Ergebnisse der an den Rückstandsfraktionen angestellten Dichtemessungen. Die Rechnung lässt sich auch von den Dichten der destillierten Fraktionen ausgehend ausführen, oder umgekehrt lässt sich der Lauf des Destillationsvorganges mit Hilfe der aus den Rückstandsmessungen hervorgehenden Δ-Werte prüfen. Diese Prüfung wird nur dadurch erschwert, dass, während das Gewinnen der schweren Fraktion als eine stetige Einengung von 2700 ccm Quecksilber auf 0·2 ccm angesehen werden kann, uns praktische Gründe — Apparatdimension und Arbeitsökonomie — nötigten bei der Gewinnung der leichten Fraktion Destillate verschiedener Qualität zu vermengen und weiter zu verarbeiten. Hierdurch wird die Berechnung des Trennungsvorganges unter Zugrundelegung der Dichten der leichten Fraktionen erschwert. Die berechneten d_d-Werte stimmen immerhin ziemlich gut mit den gefundenen überein, wenn auch die Übereinstimmung keine so gute ist wie im Falle der d_r-Werte.

6. Trennung der Quecksilberisotope nach der Effusionsmethode.

Fig. 5 stellt eine Anordnung dar, welche wir zur Trennung der Isotope nach der auf S. 192 geschilderten Effusionsethode benutzt haben. Die Hauptmenge des Quecksilberdampfes strömt aus dem mit Hilfe einer Glühlampe D erwärmten Raume A in den mit Eis gekühlten Raum C, und nur ein Bruchteil hat Gelegenheit durch die Reihe von Löchern hindurch, welche in der bei E eingeschmolzenen Platinfolie angebracht sind, in den gleichfalls mit Eis gekühlten Raum B zu gelangen. Der Durchmesser der Platinfolie (und auch der Glasröhre) beträgt 2 cm, der der einzelnen Löcher, von denen 1000 angebracht sind, 0·15 mm. Bei dieser Anordnung wird dafür gesorgt, dass eine Anreicherung des schwereren Isotops vor den Löchern nicht stattfinden kann, vielmehr

[1]) Loc. cit.

sorgt die starke Strömung des Dampfes von A nach C dafür, dass vor den Löchern der Quecksilberdampf dieselbe Zusammensetzung hat wie im Hauptstrahl.

Nach den Untersuchungen Knudsens[1]) gilt das Gesetz der molekularen Strömung durch eine Öffnung nur dann streng, wenn die mittlere Weglänge der Moleküle bei mittlerem Druck mehr als zehnmal so gross ist, als der Querschnitt der Öffnung. Um dieser Bedingung zu entsprechen, haben wir den Löchern des Platinsiebes, das bei E im Apparat eingeschmolzen war, den oben angegebenen kleinen Durchmesser erteilt. Übrigens hat Knudsen bei Verwendung einer 2·4 mm weiten, also einer wesentlich weiteren als der von uns verwendeten Öffnung, bei 59·8° nur eine Abweichung von etwa 8% vom Gesetz der molekularen Strömung erhalten, so dass wohl auch bei Verwendung von wesentlich grösseren Öffnungen, oder umgekehrt einer wesentlich kleineren Weglänge bzw. grösseren Dampfdruck, die partielle Trennung von Isotopengemischen erfolgen kann.

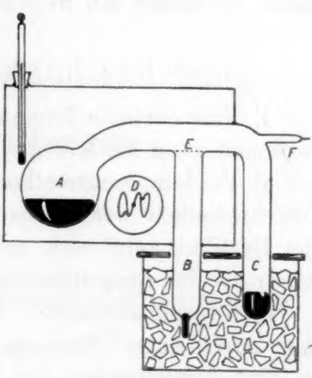


Fig. 5.

Beim Erwärmen des Gefässes A auf etwa 105° wurde in B ein Quecksilber erhalten, dessen Dichte um $13:10^6$ kleiner war als die des gewöhnlichen[2]).

Wir möchten in diesem Zusammenhange erwähnen, dass Diffusionsmethoden wiederholt angewandt worden sind, um eine Trennung von Isotopen zu erzielen. Aston[3]) war der erste, der eine solche Methode, und zwar zur Trennung der beiden Neonisotopen verwendete. Stern

[1]) Ann. d. Physik **78**, 1002 (1909).

[2]) Versuche nach dieser Methode werden fortgesetzt.

[3]) Brit. Ass. Rep. (1914); Phil. Mag. **38**, 713 (1919); vgl. ferner die kein eindeutiges Resultat liefernden Versuche W. D. Harkins [Nature **105**, 230 (1920)]; E. Kohlweilers [Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 95 (1920)] und H. Grimms (K. Fajans, Radioaktivität 3. Auflage Fussnote S. 112). Die Mitteilung von Harkins über die Trennung des Chlors enthält keine Zahlenangaben und auch keine näheren Angaben über die Methode der Trennung und der Analyse. In einer späteren Mitteilung (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1960 [1920]) bezeichnet er selber die Trennung als eine vermutliche. Es ist nicht zu ersehen, ob die ganz neulich (Nature **107**, 146 [1921]) mitgeteilten Ergebnisse einer Trennung im Verhältnisse $550:10^6$ auf neue Berechnungen basiert sind. Nähere Angaben fehlen jedenfalls auch hier.

und Volmer[1]) haben mit Hilfe einer ähnlichen Methode zu bestimmen versucht, ob Wasserstoff und Sauerstoff Mischelemente sind oder nicht. Sie erhielten in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass es sich um Reinelemente handelt, keine Trennung. Versuche, die Isotopen des Urans[2]) durch Diffusion in flüssigem Aggregatzustande zu trennen, ergaben gleichfalls ein negatives Resultat.

Zusammenfassung.

1. Eine partielle Trennung der Quecksilberisotopen gelang nach den folgenden zwei Methoden:

a) Verdampfungsmethode („ideale Destillation") beruhend auf der Verschiedenheit der Verdampfungsgeschwindigkeiten der Isotope. Das Destillat zeigt sich reicher, der Rückstand ärmer am leichten Isotop als die Ausgangssubstanz.

b) Effusionsmethode. Ein Bruchteil des Quecksilberdampfes gelangt durch enge Öffnungen hindurch in den Kondensationsraum, wobei eine Anreicherung des leichteren Isotops im letzteren stattfindet.

2. Die Versuchsergebnisse sind im Einklang mit der Forderung der Theorie, wonach sowohl die Verdampfung wie die Effusionsgeschwindigkeit der Isotope mit der Wurzel ihrer Molekulargewichte umgekehrt proportional ist, und auch mit den auf massenspektroskopischem Wege gewonnenen Ergebnissen Astons.

3. Die erfolgte partielle Trennung der Isotopen wurde durch Dichtemessungen nachgewiesen. Es zeigte sich ein Dichteunterschied von 0·49‰ zwischen dem schwersten und leichtesten Quecksilber, dem eine Änderung von 0·1 Einheit im Verbindungsgewicht des Quecksilbers entspricht.

Wir erfreuten uns bei der Ausführung der mitgeteilten Versuche der wertvollen Mithilfe des Herrn stud. polyt. V. Thal Jantzen.

---

[1]) Ann. d. Physik **59**, 225 (1919).
[2]) Hevesy und Putnoky, Physik. Zeitschr. **14**, 63 (1913).

Kopenhagen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule. Juni 1921.

Untersuchungen über die Zustandsgleichung.

II. Die Hauptzustandsgleichung[1]).

Von

A. Wohl.

(Mitteilung aus dem organ.-chem. Laboratorium oer Technischen Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 29. 8. 21.)

Vor sieben Jahren bin ich durch eine umfangreiche empirische Prüfung der Beziehungen von Temperatur, Druck und Volumen an sehr verschiedenen Stoffen zu dem Ergebnis gelangt, dass die Hauptzustandsgleichung in dem Geltungsbereich, den das Gesetz der korrespondierenden Zustände besitzt, durch die Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{c}{v^3}$$

dargestellt wird. Die Gleichung ist vom vierten Grade, lässt sich aber unter der Voraussetzung, dass im kritischen Punkt die vier Wurzeln der Gleichung zusammenfallen[2]), bezüglich der Ableitung der Kon-

[1]) Erste Abhandlung Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 1 (1914), weiter mit I und der Seitenzahl zitiert. Die Bezeichnung „Hauptzustandsgleichung" ist jetzt gewählt im Hinblick auf Kamerlingh Onnes u. Keesom, Enzyklop. d. Mathem. Wissensch. V, 1, Heft 5, Nr. 18.

[2]) Diese Annahme hält Kuenen (Die Eigenschaften der Gase, Leipzig 1919, S. 379, weiterhin als Kuenen II zitiert) für widersinnig, weil die kritische Isotherme danach jenseits des kritischen Punktes labile Zustände ergibt. Offenbar übersieht er, dass dann eben der Geltungsbereich der einfachen Gleichung mit konstantem b überschritten ist. Mit einem vom Druck abhängigen b wird schon nach dem ersten dafür gegebenen Ansatz (I, S. 20) eine richtige kritische Isotherme erhalten (vgl. Jellinek, Lehrbuch der physikal. Chemie II, S. 130).

Nach Nernst [Theoretische Chemie, 8. Auflage, S. 259 (1921)] kann die Abnahme von p mit v jenseits der Gültigkeitsgrenze der einfachen Gleichung keine Bedenken erregen. Es heisst dort zu diesem Punkte: „Ebenso wird niemand die Gleichung von

stanten genau wie die van der Waalssche behandeln. Es werden also auch in diesem Falle alle Konstanten der Gleichung ausschliesslich durch die Gaskonstante R als allgemeine, und die Werte der kritischen Temperatur T_k und des kritischen Druckes p_k als individuelle Stoffkonstanten ausgedrückt, wie das das Gesetz der übereinstimmenden Zustände verlangt. Die Gleichung lässt sich demnach auch in reduzierter Form schreiben, in der alle individuellen Stoffkonstanten verschwunden sind. Die Verhältnisse werden durch folgende Zusammenstellung erläutert[1]).

Hauptzustandsgleichung nach van der Waals.

1. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$

2. $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$

3. $v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{a}{p}b = 0$

4. $(v - v_k)^3 = v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0$

5. $\boldsymbol{a} = 3v_k^2 p_k = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_k^2}{p_k}\left(\frac{27}{64} = \mathbf{0{\cdot}4219}\right)$

6. $\boldsymbol{b} = \frac{1}{3}v_k = \frac{1}{8}\frac{RT_k}{p_k}$

7. $\boldsymbol{R} = \frac{8}{3}\frac{p_k v_k}{T_k}$; $\boldsymbol{s} = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \mathbf{2{\cdot}667}$

8. . . . .

9. $\pi = \frac{8}{\tau(3\varphi - 1)} - \frac{3}{\varphi^2}$.

van der Waals als „widersinnig" bezeichnen wollen, weil p unendlich gross wird, falls v (was experimentell bekanntlich möglich ist) bis auf den Wert von b herabsinkt".

Die Frage der Druckabhängigkeit von b wird in einer folgenden Arbeit auf Grund einer neuen Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten weiter behandelt.

[1]) In dieser Abhandlung werden die folgenden Bezeichnungen benutzt:

t = Temperatur (° C.),
T = absolute Temperatur,
T_k = kritische Temperatur,
$\vartheta = \frac{T}{T_k}$ = reduzierte Temperatur,
$\tau = \frac{T_k}{T}$ = rezipr. Wert der reduz. Temperatur,
V = Volumen,
v_1 = Flüssigkeitsvolumen,
v_2 = Vol. des gesättigten Dampfes,
v_k = kritisches Volumen,
$\varphi = \frac{v}{v_k}$ = reduziertes Volumen,
p = Druck,
p_s = Sättigungsdruck,
p_k = kritischer Druck,
$\pi = \frac{p}{p_k}$ = reduzierter Druck.

a und c sind Temperaturfunktionen, die sich ausdrücken lassen in der Form $a = a' f_1(\tau)$

Hauptzustandsgleichung nach Wohl.

1. $\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = \left(RT - \frac{a}{v}\right)$

2. $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v^3}$ (1)

3. $v^4 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^3 + \frac{a}{p}v^2 - \frac{c}{p}v + \frac{cb}{p} = 0$

4. $(v - v_k)^4 = v^4 - 4v_k v^3 + 6v_k^2 v^2 - 4v_k^3 v + v_k^4 = 0$

5. $a = 6v_k^2 p_k = \frac{32}{75}\frac{R^2 T_k^2}{p_k}\left(\frac{32}{75} = 0.4267\right)$

6. $b = \frac{1}{4}v_k = \frac{1}{15}\frac{RT_k}{p_k}$

7. $R = \frac{15}{4}\frac{R_k v_k}{T_k}$; $s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = 3.75$

8. $c = 4v_k^3 p_k = \frac{2}{3}a v_k = \frac{4^4}{15^3}\frac{R^3 T_k^3}{p_k^2}$

9. $\pi = \frac{15}{\tau(4\varphi - 1)} - \frac{24}{\varphi(4\varphi - 1)} + \frac{4}{\varphi^3}$ (2).

Wie diese Zusammenstellung zeigt, ist der Wert von a nach van der Waals, der als ziemlich zutreffendes Mass für die Anziehungswirkung vielfach physikalischen Erörterungen[1]) zugrunde gelegt worden ist, durch R, p_k und T_k ausgedrückt, mit dem nach der neuen Gleichung berechneten fast vollständig identisch. Dagegen werden nun die Werte von $b = \frac{1}{4}v_k$ [2]) und das Verhältnis von kinetischer Energie zu Volumenenergie am kritischen Punkt $s = \frac{RT_k}{v_k p_k} = 3.75\,v_k$ [3]) in genauer Übereinstimmung[4]) mit der Erfahrung erhalten.

und $c = c' f_2(\tau)$ und zwar so, dass $f_1(1) = 1$ und $f_2(1) = 1$ ist. Für alle Rechnungen, die sich auf die kritische Isotherme beziehen, ist also $a = a'$ und $c = c'$, für alle andern ist $f_1(\tau)$ zu a' und $f_2(\tau)$ zu c' als Faktor hinzuzufügen, wobei a' und c' mit den aus den kritischen Daten abgeleiteten Werten von a und c identisch sind.

[1]) Vgl. z. B. Debye, Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920).

[2]) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 116 (1900).

[3]) Erste Youngsche Regel. Phil. Mag. (3) **50**, 291.

[4]) Die Gleichung von Dieterici [Wied. Ann. **69**, 685 (1899)]

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT$$

liefert ebenfalls $s = 3.75\,v_k$ und $b = \frac{1}{4}v_k$, aber

$$a = 4\,v_k^{5/3}\,p_k = \mathbf{0.2052}\,\frac{(RT_k)^{5/3}}{p_k^{2/3}}.$$

Für den Übergang zu dieser Gleichung vierten Grades war zunächst die folgende empirische Überlegung massgebend. Bei der van der Waalsschen Gleichung führt die Gleichsetzung der Koeffizienten gleicher Potenzen von v (vgl. oben Zeile 3 und 4) dazu, dass der Koeffizient des zweiten Gliedes

$$\left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) = 3\, v_k$$

gesetzt wird. Da nun aber erfahrungsgemäss

$$b = \frac{1}{4}\, v_k \quad \text{und} \quad \frac{RT_k}{p_k} = 3{\cdot}75\, v_k,$$

die Summe beider also $4\, v_k$ ist, so können auf diese Art richtige Werte nur erhalten werden aus einer Gleichung vierten Grades, für die der gleich gebildete Koeffizient des zweiten Gliedes

$$\left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) = 4\, v_k$$

wird, wie in meiner Hauptzustandsgleichung.

Weiter aber lässt sich auch die Ausgangsform dieser Gleichung (Zeile 1) gegenüber van der Waals Gleichung theoretisch rechtfertigen. Von der Zustandsgleichung für ideale Gase $vp = RT$ ausgehend, hat van der Waals die Wirkung des Eigenvolumens der Moleküle (Inhomogenität der Raumerfüllung) und die Wirkung der abstossenden Kräfte in eine Korrektur zusammengefasst, die durch die Grösse b in $(v - b)$ dargestellt wird. Daneben erscheint nur noch der Einfluss der anziehenden Kräfte als Druckverminderung, die dem gemessenen Druck wieder hinzugefügt werden muss, um den Druck, der dem idealen Gase entsprechen würde, zu erhalten.

In meiner Zustandsgleichung wird dagegen die Korrektur für das Eigenvolumen der Moleküle und für die abstossenden Kräfte gesondert eingeführt. Die erste Korrektur entspricht dann statt des Zahlenwertes $b = \frac{1}{3}\, v_k$ dem empirisch bestätigten Wert $b = \frac{1}{4}\, v_k$ und wird, durch R, T_k und p_k ausgedrückt, fast halb so gross. In dieser Form wird jetzt durch b nur noch der Inhomogenität der Raumerfüllung Rechnung getragen, die den wirklichen Stoff vom idealen Gase unterscheidet. Da die Komprimierbarkeit des Eigenvolumens der Moleküle höchstens von der Grössenordnung der Komprimierbarkeit der Flüssigkeiten, also sehr viel geringer ist als die Komprimierbarkeit des Zwischenraumes bei Annäherung der Moleküle aneinander im gasförmigen Zustand, so kann für Drucke unter p_k die sehr geringe Raum-

änderung von b selbst vernachlässigt, d. h. b unterhalb dieser Druckgrenze als Konstante behandelt werden; für wesentlich stärkere Drucke ist das nicht mehr der Fall, wie weiter unten zu erörtern ist. Das bestimmt in erster Reihe den Geltungsbereich der einfachen Gleichungsform.

Die Wirkung der anziehenden Kräfte kommt zum Ausdruck als Verminderung der kinetischen Energie um das Virial dieser anziehenden Kräfte, das der Dichte proportional ist[1]).

Die abstossenden Kräfte bedingen eine Druckwirkung, die zu dem kinetischen Druck, wie ihn das ideale Gas zeigt, hinzukommt und demgemäss von dem gemessenen Druck abgezogen werden muss, um ihn auf den Druck des idealen Gases zu reduzieren. Dass die Ableitung der Zustandsgleichung durch die Einführung abstossender Kräfte, die wohl mit der Rotation der Moleküle zusammenhängen, ergänzt werden müsse, hat Dieterici[2]) für sehr wahrscheinlich erklärt. Wenn man diese Voraussetzung annimmt, so wird der Einfluss einer Volumenänderung auf diese abstossenden Kräfte ceteris paribus sich so geltend machen, dass die Rotationsbehinderung und damit der Druck daraus um so kleiner wird je grösser der freie Raum ist, in dem sich das drehende Molekül bewegen kann, ohne mit anderen Molekülen bzw. der Wand zusammenzustossen. Für die lineare Bewegung ohne Zusammenstoss ist die freie Weglänge bestimmend, für den Raum der freien Drehbarkeit also die dritte Potenz der freien Weglänge. Die freie Weglänge ist dem Volumen proportional[3]), also erhält man für die Abhängigkeit des Drucks, der aus den abstossenden Kräften herrührt, vom Volumen den Ausdruck $\frac{c}{v^3}$[4]), der von p abzuziehen ist[5]).

Es werden demnach in dieser Zustandsgleichung alle drei Parameter, Volumen, kinetische Energie und Druck durch die angegebenen Korrekturen mit einer gewissen durchschnittlichen Annäherung auf den Zustand des idealen Gases reduziert und für die so reduzierten Parameter dann die Gasgleichung angesetzt.

---

[1]) Kuenen, Die Zustandsgleichung 1907 (weiter als Kuenen I zitiert) S. 105 und S. 222.

[2]) Wied. Ann. **35**, S. 228 und 241 (1911).

[3]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 8. Auflage, S. 218.

[4]) Dieses Abstossungsglied entspricht auch der von Born für feste Körper angenommenen Abstossung proportional $\frac{1}{r^9}$.

[5]) Beziehentlich des Einflusses der Temperatur auf die freie Weglänge und auf c vgl. unter 4.

Diese Gleichung erwies sich in überraschend weitem Umfange als zutreffend, obwohl bei der Prüfung ausschliesslich die Gaskonstante als allgemeine und die Werte von p_k und T_k als individuelle empirische Konstanten der Einzelstoffe eingeführt und jede empirische Mittelwertbildung oder Ausgleichsrechnung vermieden wurde. Es liessen sich so unter Berücksichtigung einer zunächst für alle Einzelstoffe gleichen Temperaturabhängigkeit von a und c (vgl. unten) die Isothermen von Wasserstoff, Helium, Argon, Kohlensäure, Isopentan und Alkohol, wie die Druckvolumenbeziehungen auf der Sättigungskurve für die Dampfphase von Kohlensäure, Normalpentan, Fluorbenzol und Alkohol recht befriedigend wiedergeben und selbst die Flüssigkeitsvolumina auf der Sättigungskurve für die vorbenannten Stoffe und für Sauerstoff stimmten soweit, als sie der Natur der Sache nach durch irgendeine allgemeine Zustandsgleichung darstellbar sind.

Natürlich lassen sich die Dampfdrucke und die davon abhängigen thermischen und kalorischen Beziehungen auch mit dieser Zustandsgleichung nicht aus den Flüssigkeitsvolumen herleiten; die Gründe dafür sind (I, S. 14) durch ein Rechnungsbeispiel belegt. Dementsprechend kann sich das Korrespondenzgesetz auch nicht auf die Dampfdruckkurven erstrecken[1], und alle die geistvollen Rechnungen über das Sättigungsgebiet auf Grund der Zustandsgleichung[2] konnten wohl eine qualitative Darstellung der Verhältnisse, aber niemals eine auch nur einigermassen annähernde zahlenmässige Übereinstimmung von Rechnung und Befund liefern, weil der Ausgangspunkt aller dieser Ableitungen, die Gleichsetzung[3] von p_s, das einmal aus dem Dampfvolumen v_2 und einmal aus dem Flüssigkeitsvolumen v_1 berechnet wird, eine undurchführbare Extrapolation bedeutet.

Drucke können nach irgendeiner kinetischen Zustandsgleichung aus dem Volumen nur abgeleitet werden, soweit der Druck volumbestimmender Parameter ist. Das gilt für die Dampfphase; hier spielen die inneren Kräfte die Rolle von Korrekturfaktoren, die erst bei Annäherung an den kritischen Punkt in gleiche Reihe mit p rücken; für die Flüssigkeiten dagegen ergibt sich der Druck des gesättigten Dampfes aus v_1 nach der Zustandsgleichung nicht nur hier, sondern auch bei van der Waals oder Clausius, als Differenz zweier so viel grösseren (z. B. für den Siedepunkt mehr als tausendfachen) Werte, dass es keinen Sinn mehr

[1] Vgl. Nernst, Theoret. Chemie, 8. Auflage, S. 248.
[2] Vgl. Kuenen, Die Zustandsgleichung, Kap. 8.
[3] Kuenen I, S. 90.

hat, ihn auf diese Art berechnen zu wollen. Dann kann aber auch die Gleichsetzung eines so gebildeten Ausdrucks mit dem auf zulässigem Wege (aus v_2) abgeleiteten Werte von p_s zu keinem Ergebnis führen. Das Flüssigkeitsvolumen ist also praktisch allein Funktion der inneren Kräfte und die allgemeine Zustandsgleichung müsste für Ableitung von p_s aus v_1 der Anforderung genügen, die inneren Kräfte aller Flüssigkeiten durch denselben reduzierten Ausdruck mit grösster Genauigkeit darzustellen. Für diese Überspannung des Kontinuitätsbegriffes ist niemals eine theoretische oder experimentelle Bestätigung gegeben worden; im Gegenteil hat schon Clausius hervorgehoben, dass die allgemeinen kinetischen Überlegungen, auf denen die Theorien der Zustandsgleichung beruhen, für die genaueren Zustandsbedingungen kleiner Volumina nicht mehr zutreffen können, und das ist vielfach bestätigt worden, ohne dass die notwendigen Folgerungen daraus, die oben dargelegt wurden, immer beachtet worden wären.

Der Geltungsbereich des Korrespondenzgesetzes beschränkt sich also zunächst auf das Gebiet, in dem der Druck p noch merklich volumenbestimmend wirkt, und in diesem Bereich gilt die oben angeführte Zustandsgleichung.

Eine weitere Begrenzung des Geltungsgebietes für die Gleichung in der einfachen Form ergibt sich aus der oben erwähnten Druckabhängigkeit für Drucke höher als etwa p_k; auf diesen Punkt wird in einer folgenden Abhandlung näher eingegangen werden.

In diesen Grenzen lässt sich nun die Bedeutung der Gleichung als mittlere Zustandsgleichung, also als der wirkliche Ausdruck des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände, noch viel weitgehender belegen, als es in der ersten Abhandlung schon geschehen ist.

1. Beziehung zur mittleren empirischen Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes.

Kamerlingh Onnes hat unter Benutzung einer Reihenentwicklung, die mit einer sehr grossen Zahl von Konstanten (25) beliebige Annäherung für jeden Einzelstoff gestattet, reduzierte Zustandsgleichungen für eine Reihe von Einzelstoffen entwickelt und gezeigt, dass man durch Mittelwertbildung der Konstanten so auch zu einer mittleren empirischen reduzierten Zustandsgleichung kommen kann, die nun das Gesetz der übereinstimmenden Zustände darstellt und recht angenähert die für die einzelnen Stoffe empirisch gefundenen Werte zusammenfasst. Da unsere Zustandsgleichung das gleiche Geltungsgebiet umfasst,

muss sie mit dieser mittleren empirischen Zustandsgleichung zu gleichen Ergebnissen führen. Die wesentliche Übereinstimmung lässt sich in der Tat leicht nachweisen; als erstes Beispiel seien die Zahlenkoeffizienten der reduzierten kritischen Isotherme verglichen.

In der Enzyklop. d. Mathem. Wissensch. V, 1, Heft 5, S. 728ff. sind auf S. 730 die 25 einzelnen Koeffizienten der mittleren empirischen reduzierten Zustandsgleichung angegeben und zwar so, dass jede Horizontalreihe die Koeffizienten enthält, die zu einer Potenz des reziproken Volumens gehören, selbst geordnet nach steigenden Potenzen der reziproken reduzierten Temperatur. Für die kritische Isotherme werden die letztgenannten als Potenzen von 1 alle gleich 1 und die einzelnen Koeffizienten der Horizontalreihen können danach direkt algebraisch addiert werden zu

$$\mathfrak{B}_k = \sum b_1 + b_2 + \cdots \text{ usw.}$$

Führt man das für die ersten 3 Glieder aus — die weiteren haben nur noch verschwindend geringe Werte — so erhält man für die Zahlenkoeffizienten der kritischen Isotherme

$$\mathfrak{B}_k = -0.35907, \quad \mathfrak{C}_k = +0.0508, \quad \mathfrak{D}_k = -0.00062.$$

Um meine Zustandsgleichung bezüglich der kritischen Isotherme damit vergleichen zu können, müssen in der Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{c}{v^3}$$

die Divisionen mit $(v-b)$ ausgeführt werden.

Wie dann ein Vergleich mit Gleichung (31), (32) und (36)[1] zeigt, entsprechen sich als Koeffizienten gleicher Potenzen des reziproken Volumens (vgl. weiter unten)

$$B = \mathfrak{B}\frac{RT_k}{p_k} = b - \frac{a}{RT};$$

$$C = \mathfrak{C}\frac{R^2T_k^2}{p_k^2} = b^2 - \frac{ab}{RT} + \frac{a}{RT};$$

$$C' = \mathfrak{C}'\frac{R^3T_k^3}{p_k^3} = b^2\left(b - \frac{a}{RT}\right);$$

$$D = \mathfrak{D}\frac{R^4T_k^4}{p_k^4} = b^3\left(b - \frac{a}{RT}\right).$$

[1]) Loc. cit. S. 728.

Nun ist für $T = T_k$ (vgl. S. 209)

$$\frac{RT_k}{p_k} = \frac{15}{4} v_k, \quad b = \frac{1}{4} v_k, \quad a = 6 v_k^2 p_k, \quad c = 4 v_k^3 p_k.$$

Durch Einsetzen dieser Werte ergeben sich die Zahlenkoeffizienten, die nachfolgend mit den entsprechenden Koeffizienten der Gleichung Kamerlingh Onnes zusammengestellt sind.

Kamerlingh Onnes.

1. $p = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^5} + \frac{E}{v^7}$

$$\mathfrak{B} = b_1 + b_2 \tau + b_3 \tau^2 + b_4 \tau^4 + b_5 \tau^6$$
$$\mathfrak{C} = c_1 + c_2 \tau + c_3 \tau^2 + c_4 \tau^4 + c_5 \tau^6$$
$$\mathfrak{D} = d_1 + d_2 \tau + d_3 \tau^2 + d_4 \tau^4 + d_5 \tau^6$$

2. $\mathfrak{B}_k = b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = -0.35907$
3. $\mathfrak{C}_k = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 = +0.0508$
4. $\mathfrak{C}'_k = 0$
5. $\mathfrak{D}_k = d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = -0.00062.$

Hauptzustandsgleichung (nach Ausführung der Division mit $v - b$).

$$1.\ p = \frac{RT}{v} + \frac{RTb}{v^2} + \frac{RTb^2}{v^3} + \frac{RTb^3}{v^4} + \frac{RTb^4}{v^5} + \cdots$$
$$- \frac{a}{v^2} - \frac{ab}{v^3} - \frac{ab^2}{v^4} - \frac{ab^3}{v^5} + \cdots$$
$$+ \frac{c}{v^3}$$

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTb - a}{v^2} + \frac{RTb^2 - ab + c}{v^3} + \frac{RTb^3 - ab^2}{v^4} + \frac{RTb^4 - ab^3}{v^5} + \cdots$$

2. $\frac{RTb - a}{v^2} = -0.36 \qquad -0.36$

3. $\frac{RTb^2 - ab + c}{v^3} = 0.05185 \qquad +0.0508$

4. $\frac{RTb^3 - ab^2}{v^4} = -0.0016$

5. $\frac{RTb^4 - ab^3}{v^5} = -0.00011 \qquad -0.00066.$

Bei Kamerlingh Onnes rührt der Wert $\mathfrak{C}'_k = 0$ daher, dass vom dritten Gliede an die Summanden nur noch nach doppelten Potenzen

von v fortschreiten, so dass also der Koeffizient von $\frac{1}{v^4}$ aus meiner Gleichung auf die Koeffizienten von $\frac{1}{v^3}$ und $\frac{1}{v^5}$ verteilt werden muss; das ist natürlich nur mit einer gewissen Willkür möglich, genügt aber für einen annähernden Vergleich. So ist die zweite Spalte der Zahlenkoeffizienten meiner Gleichung erhalten.

2. Kritische Isotherme der Kohlensäure.

In der ersten Arbeit ist mit dem Wert der Gaskonstanten

$$R = \frac{1}{273{\cdot}09}$$

gerechnet worden, auch da, wo die Gasvolumina nicht in Liter oder Kubikmeter für das Molgewicht, sondern wie bei Wasserstoff, Helium und Kohlensäure in Bruchteilen des Normalvolumens ausgedrückt sind. Hier ist das nicht ganz richtig und bedingt Abweichungen, die für Helium und Wasserstoff unwesentlich, für Kohlensäure aber etwas grösser sind. Die Umrechnung von R auf die Gasmenge, die in dem Normalvolumen enthalten ist, erfolgt[1]) nach der Gleichung

$$R' = R(1 - b + a),$$

wobei für a die Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen ist (vgl. weiter unter 3.). Der so berechnete Faktor für Kohlensäure ist 1·00716, und damit wird dann gegenüber der früher (I, 20) mitgeteilte Berechnung für die Isotherme 30° eine noch bessere Übereinstimmung erhalten[2]).

Kohlensäure Isotherme 30°.

v	0·02148	0·01550	0·01113	0·00671
$\mathrm{I} = \frac{RT}{v-b}$	54·60	77·14	110·40	196·0
$\mathrm{II} = \frac{a}{v(v-b)}$	16·57	32·61	65·0	191·4
	38·03	44·53	45·40	4·6
$\mathrm{III} = \frac{c}{v^3}$	1·99	5·36	14·49	66·05
p ber.	**40·02**	**49·89**	**59·99**	**70·65**
p beob.	40·00	50·00	60·00	70·00
Δp %	+ 0·05	− 0·2	− 0·02	+ 0·9

---

1) Vgl. Kuenen I, S. 22.

2) In der 8. Auflage von Nernst „Theoretische Chemie" sind S. 259 bereits die korrigierten Werte angegeben.

3. Die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes.

Der aus den kritischen Daten abgeleitete Wert des Anziehungskoeffizienten muss sich, wie auf mannigfache Art geprüft worden ist[1], entgegen der ursprünglichen Annahme von van der Waals mit der Temperatur ändern. Schon Rankine[2] hat Proportionalität zur reziproken absoluten Temperatur angenommen und diese auch hier zunächst angenommene einfache Beziehung (vgl. I, S. 12) erweist sich für die Hauptzustandsgleichung als ausreichend gegenüber allen verwickelten Funktionen, durch die Clausius, Reinganum u. a. die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes ausgedrückt haben und auf deren Bedeutung für die Zustandsgleichungen der Einzelstoffe weiter unten einzugehen ist. Es ist also (vgl. S. 258 Anm.) für alle Berechnungen, die sich nicht nur auf die kritische Isotherme beziehen, dem a der Haupt-Zustandsgleichung der Faktor $\frac{T_k}{T} = \tau$ hinzuzufügen, der für die kritische Isotherme selbst den Wert 1 hat. Die Richtigkeit lässt sich zunächst unmittelbar an den Fällen prüfen, wo es sich um verhältnismässig so grosse Volumina[3] handelt, dass das dritte Glied der Gleichung $\frac{c}{v^3}$ und damit die Rücksicht auf die Temperaturabhängigkeit von c nicht mehr in Frage kommt. Das ist z. B. der Fall für die Ableitung des genauen Molekulargewichts aus der Dichte des Normalvolumens, wie es D. Berthelot aus seiner empirischen Zustandsgleichung für geringe Drucke allgemein durchgeführt hat. Er gibt[4] für das Verhältnis der auf den Druck 0 reduzierten Dichte D_0 zur Normaldichte D die Formel

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \frac{9}{128}\pi\tau(1 - 6\tau^2).$$

Eine praktisch vollkommen damit übereinstimmende Beziehung liefert die vereinfachte, d. h. auf die ersten beiden Glieder der rechten

---

[1] Vgl. Kuenen II, S. 250ff.

[2] Vgl. Helmholtz, Berl. Ber. 1854, S. 362.

[3] Die Beiträge der Korrektionsglieder zum Werte von p betragen z. B. für die Dampfdruckkurve des Fluorbenzols (I. 13).

	1000 mm	3000 mm	6000 mm
II. Glied $^0/_0$ p	4·9	11·9	22·2
III. Glied $^0/_0$ p	0·06	0·38	1·3

[4] Vgl. Nernst, Theor. Chemie VIII, S. 296.

Seite beschränkte Hauptzustandsgleichung, die so wie die Gleichung von Berthelot, für grössere Volumina ausreichend genau ist und an deren Stelle treten kann. Aus

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT_k}{Tv(v-b)} \tag{3}$$

folgt für

$$p = 1, \quad R = \frac{15}{4}\frac{v_k p_k}{T_k}, \quad a = 6 v_k^2 p_k,$$

$$b = \frac{1}{4} v_k = \text{klein gegen } 1$$

$$\frac{D_0}{D} = \frac{pv}{RT} = \frac{1 - \frac{aT_k}{RT^2}}{1-b} = \frac{1 - \frac{24 v_k^2 p_k T_k^2}{15 v_k p_k T^2}}{1 - \frac{1}{4} v_k} = 1 - \left(\frac{8}{5}\tau^2 + \frac{1}{4}\right) v_k.$$

v_k ergibt sich im allgemeinen nun bereits mit ausreichender Genauigkeit aus dem unkorrigierten[2]) Wert von

$$R = \frac{1}{273{\cdot}09} = \frac{1}{T} \quad \text{zu} \quad v_k = \frac{4 T_k}{15 p_k T} = \frac{4\tau}{15 p_k}$$

und damit

$$\frac{D_0}{D} = 1 - \frac{6{\cdot}4\,\tau^3 - \tau}{15\,p_k} \tag{4}$$

(D = Dichte bei 0° und 760 mm).

Man erhält so aus den von Nernst[1]) mitgeteilten Normaldichten, bezogen auf Sauerstoff, für das Molekulargewicht

$$M = 32{\cdot}00 \cdot \frac{D_0}{D_0(O_2)} = 32{\cdot}025\, D_0.$$

	τ	P_k	$\frac{D_0}{D}$	M ber.	M gef.	M ber. nach Berthelot
Wasserstoff . .	0·1175	11·0	1·000648	2·0145	2·016	2·0146
Sauerstoff . . .	0·5679	50·8	0·99821	32·000	32·00	32·001
Kohlenoxyd . .	0·5017	33·0	0·99938	28·003	28·00	28·006
Stickstoff . . .	0·4541	28·0	0·99965	28·015	28·02	28·017
Acetylen	1·1357	68·0	0·99192	26·029	26·016	26·033
Salzsäure . . .	1·1905	83·0	0·99223	36·493	36·468	36·497
Stickoxydul . .	1·1422	77·5	0·99273	44·019	44·02	44·025
Kohlensäure . .	1·1135	73·0	0·99291	43·99	44·00	43·99
Schweflige Säure .	1·5713	78·0	0·97954	64·25	64·06	64·30

[1]) Loc. cit. S. 297.

[2]) Für genauere Rechnung muss nach vorläufiger Feststellung von $\frac{D_0}{D}$ mit R noch

Es werden überall wesentlich die gleichen Ergebnisse wie mittels der Gleichung von Berthelot und im allgemeinen eher bessere Übereinstimmung erhalten.

Ein weiteres Beispiel für die Richtigkeit der Temperaturabhängigkeit des zweiten Gliedes nach $a\tau$ liefert die Berechnung des Boylepunktes.

Als Boylepunkt wird diejenige reduzierte Temperatur bezeichnet, bei welcher das Minimum der Volumenenergie pv auf der Isotherme bei unendlich grossem Volumen liegt. Es ist also diejenige Temperatur, oberhalb der mit wachsendem Druck die Volumenenergie sofort zunimmt, ohne vorher bis zu einem Minimum herabzusinken. Bei 0° C. befinden sich nur Wasserstoff und Helium oberhalb dieses Punktes und daraus folgt die bekannte Abweichung ihres Verhaltens von andern Gasen bei der Kompression.

Die van der Waalsche Gleichung liefert für diesen Punkt

$$\frac{T}{T_k} = 3{\cdot}375;$$

die mittlere empirische Zustandsgleichung[1]) von Kamerlingh Onnes dagegen **2·54** und Leduc[2]) hat neuerdings für die Kohlensäure, die ja ein mittleres Verhalten zeigt, unter Berichtigung früherer Angaben auch **2·56** gefunden.

Führen wir in meine reduzierte Zustandsgleichung (2) die Temperaturabhängigkeit des zweiten Gliedes mit $a\tau$ ein und bezeichnen

einmal mit $R' = R\,\frac{D}{D_0}$ gerechnet werden. Das ist oben berücksichtigt, gibt aber bis zur Kohlensäure nur unwesentliche Unterschiede, hier 0·002 % des Wertes. Erst bei der schwefligen Säure beträgt der Unterschied 0·04 % des Wertes. Die verbleibende Abweichung von der Theorie bei SO_2 erklärt sich daraus, dass bei der verhältnismässig grösseren Korrektur, die durch die höhere Lage von T_k bedingt wird, die Temperaturabhängigkeit von a nicht mehr völlig genau durch den mittleren Wert $a\tau$ dargestellt wird.

Der genauere Wert 64·05 für SO_2 (Nernst, Theor. Chemie VIII. Auflage, S. 297) ist auf ganz andere Art und unabhängig von der besonderen Form der Berthelotschen Zustandsgleichung abgeleitet, nämlich aus der Kompressibilität bei benachbarten Drucken nach der Beziehung

$$D_0 = \frac{p_1 - p_2}{p_1 v_2 - p_2 v_1},$$

die aus

$$\frac{pv}{RT} = 1 - Ap,$$

also mit gleichen Vereinfachungen z. B. auch $\left(\text{für } A = \frac{a}{R^2 T^2}\right)$ aus der v. d. Waalsschen Gleichung folgt.

[1]) Enzykl. d. Math. Wiss. V, 1, Heft 5, S. 896.

[2]) Ann. chim. phys. (8) p. 441 (1910).

die Temperaturabhängigkeit des dritten Gliedes, die dabei keine Rolle spielt, mit $c f_2(\tau)$, so ergibt sich als Gleichung der Kurve, die die reduzierten $\pi\varphi$-Isothermen durchschneidet und die Minima von $\pi\varphi$ verbindet (Boyle-Kurve) folgende Beziehung:

$$\pi = \frac{15}{\tau(4\varphi - 1)} - \frac{24\tau}{\varphi(4\varphi - 1)} + \frac{4f(\tau)}{\varphi^3},$$

$$\pi\varphi = \frac{15}{\tau}\frac{\varphi}{(4\varphi - 1)} - \frac{24\tau}{(4\varphi - 1)} + \frac{4f(\tau)}{\varphi^2}.$$

$$\left(\frac{\partial(\pi\varphi)}{\partial\varphi}\right)_\tau = -\frac{15}{\tau}\frac{1}{(4\varphi - 1)^2} + \frac{96\tau}{(4\varphi - 1)^2} - \frac{8f_2(\tau)}{\varphi^3} = 0$$

$$\frac{1}{\tau^2} = 6{\cdot}4 - \frac{8}{15}\frac{f_2(\tau)}{\tau}\frac{(4\varphi - 1)^2}{\varphi^3}. \tag{5}$$

Da für unendlich grosse Volumen das zweite Glied der rechten Seite 0 wird, ergibt sich

$$\frac{T}{T_k} = \sqrt{6{\cdot}4} = 2{\cdot}53$$

in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung und insbesondere der mittleren empirischen Gleichung von Kamerlingh Onnes. Die Berthelotsche Gleichung liefert aber, entsprechend berechnet

$$\frac{T}{T_k} = \sqrt{6} = 2{\cdot}45.$$

4. Die Temperaturabhängigkeit des Abstossungsgliedes.

Für die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge[1]), die nach obiger Ableitung das Abstossungsglied bestimmt, gibt Sutherland als Faktor den Ausdruck $\frac{T}{C+T}$ und Reinganum $e^{-\frac{C}{T}}$. Es würden also danach im vorliegenden Falle die dritten Potenzen der reziproken Werte dieser Ausdrücke als Temperaturfaktoren von c auftreten. Nach Kamerlingh Onnes und Weber[2]) kann man für Helium und Wasserstoff die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge aus den Reibungskonstanten besser durch $\left(\frac{T}{T_k}\right)^k$ ausdrücken, mit $k = 0{\cdot}647$ und $0{\cdot}695$; dem entspräche für die Temperaturabhängigkeit von c ein Ausdruck τ^{3k} mit $3k \approx 2$. Dass aber die Temperaturabhängigkeit von

1) Kuenen II, S. 20.

2) Kuenen II, S. 104.

a und c nicht für alle Stoffe von Helium bis Wasser und Alkohol dieselbe sein kann, ist ja empirisch aus der verschiedenen Lage der Boylepunkte, der Dampfdruckkurven, des kritischen Koeffizienten des Dampfdrucks u. a. m. sichergestellt.

In der ersten Arbeit war für die Temperaturabhängigkeit des Abstossungsgliedes zunächst hauptsächlich im Hinblick auf die damit auch gegebene angenäherte Ableitbarkeit von b aus v_1, τ^2 (vgl. I, S. 13) gesetzt worden und es wird sich zeigen, dass diese für den Flüssigkeitszustand allgemein zutreffende Beziehung für Helium und Wasserstoff auch für die Dampfphase zutrifft. Aber die Ergebnisse für Kohlensäure unter hohen Drucken, bei denen der Einfluss dieses Gliedes entscheidend stark hervortritt, wiesen bereits darauf hin (I, S. 23), dass ein richtigerer Wert für eine mittlere Zustandsgleichung, die der Kohlensäure etwa entspricht, zwischen τ und τ^2 liegen müsse. Die weitere Prüfung hat gezeigt, dass in der Tat für die Temperaturabhängigkeit des dritten Gliedes der Hauptzustandsgleichung im eigentlichen Gültigkeitsbereich $\tau^{4/3}$ zu setzen ist. Damit wird dann sowohl der ganze Verlauf, wie insbesondere der Gipfelpunkt der Boylekurve und auch der Dampfdruck im kritischen Punkt richtig wiedergegeben und ferner die Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen für die Dampfphase der Dampfdruckkurven noch genauer als früher erhalten.

Die oben angeführte Gleichung (5) der Kurve, die die Minima von pv verbindet (Boylekurve) erhält mit $f_2(\tau) = \tau^{4/3}$ die Form

$$\frac{1}{\tau^2} = 6{\cdot}4 - \frac{8}{15}\tau^{1/3}\frac{(4\varphi - 1)^2}{\varphi^3}. \tag{6}$$

Sie gestattet nicht, mit Hilfe der Zustandsgleichung τ zu eliminieren. Man ist also für die Feststellung der zusammengehörigen Zahlenbeziehungen auf Näherungsrechnung durch probeweises Einsetzen angewiesen. Auf die Weise werden die folgenden zusammengehörigen Werte erhalten, für die π ein Maximum ist. Sie erweisen nicht nur die Richtigkeit der Temperaturbeziehung $c\tau^{4/3}$ des dritten Gliedes, sondern auch die Volumenabhängigkeit reziprok zu $v(v-b)$ statt zu v^2 für das zweite Glied.

	φ	π	$\frac{T}{T_k} = \frac{1}{\tau}$	$\frac{RT}{pv}$
ber. aus der Gleichung . .	1·25	3·62	1·501	1·24
gef. für Kohlensäure[1] . . .	1·25	3·52	1·500	1·23
ber. nach van der Waals[2]	1·33	3·375	1·900	1·125

Der Dampfdruckkoeffizient im kritischen Punkt ergibt sich aus der reduzierten Zustandsgleichung mit $f_1(\tau) = \tau$ und $f_2(\tau) = \tau^{4/3}$

$$\pi = \frac{15}{\tau(4\varphi - 1)} - \frac{24\tau}{\varphi(4\varphi - 1)} + \frac{4\tau^{4/3}}{\varphi^3}$$

zu

$$\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_k = \frac{15}{4\varphi - 1} + \frac{24\tau^2}{\varphi(4\varphi - 1)} - \frac{16\tau^{7/3}}{\varphi^3} \tag{6}$$

also für

$$\varphi = 1 \quad \text{und} \quad \tau = 1$$

zu

$$5 + 8 - \frac{16}{3} = \mathbf{7{\cdot}66}.$$

Die Werte von Helium bis Wasser liegen zwischen **4·6** und **9·2** [3], nach Dieterici [4]) beträgt der Mittelwert **7·6**, für Kohlensäure sind für K_5 7·3 bis 7·1 angegeben [5]).

Für die Dampfdruckkurve von Kohlensäure, Normalpentan und Fluorbenzol ergeben sich mit den früher angegebenen Werten von R und den kritischen Daten die folgenden gegen früher noch besser stimmenden Zahlen:

Dampfdruck aus Dampfvolumen und Temperatur.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\tau}{v(v - b)} + \frac{c\tau^{4/3}}{v^3}.$$

Kohlensäure ($\Delta_{max.}\ p = 0{\cdot}7\,\%$)[6]).

t	$-30°$	$-15°$	$0°$	$+15°$	$+25°$	$+31°$
v_2	0·027	0·0167	0·0104	0·0063	0·0042	0·0026
ber. p_s	14·49	22·74	34·42	50·35*	63·14	72·36
gef. p_s	14·50	22·80	34·30	50·00	63·30	72·30

[1]) Kuenen II, S. 239. Auch die Gleichungen von Clausius und Berthelot geben hier keine brauchbaren Ergebnisse; vgl. S. 240.

[2]) Kuenen I, S. 71.

[3]) Vgl. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie II, 266.

[4]) Wied. Ann. **35**, 227 (1911).

[5]) Kamerlingh Onnes und Keesom, loc. cit. S. 753.

[6]) Die Stellen grösster Abweichung sind durch einen Stern (*) bezeichnet.

Normalpentan ($\varDelta_{\max.}\ p = 1{\cdot}1\,\%$)[1].

t	47·76°	91·41°	124·71°	163·16°	184·26°	193·16°	195·36°
v_2	16800	5260	2582	1137	682	493	432
ber. p_s	1122·2*	3742	7459	14892	20680	23641	24455
gef. p_s	1110·2	3700·5	7402	14803	20725	23685	24425

Fluorbenzol ($\varDelta_{\max.}\ p = 1{\cdot}3\,\%$)[1].

t	94·21°	137·31°	171·16°	187·16°	246·61°	271·41°	281·91°
v_2	22000	7680	3857	2871	1009	601	440
ber. p_s	997·2	3017	6081*	8097	20103	27973	31910
gef. p_s	1000	3000	6000	8000	20000	28000	32000

Die Gleichung gilt nun aber mit $f_2(\tau) = \tau^{4/3}$ nicht mehr für die Flüssigkeitsvolumina; die ungefähre Konstanz von b, berechnet aus v_1, ist nur mit der in der ersten Arbeit gegebenen Temperaturabhängigkeit des dritten Gliedes nach $f_2(\tau) = \tau^2$ zu erhalten. Für die entgegenstehende Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit der Anziehungs- bzw. Abstossungsglieder in der Gasphase und in der flüssigen Phase gleich sein müssten, ist jedoch niemals eine theoretische Begründung oder empirische Bestätigung gegeben worden.

5. Der Umkehrpunkt des integralen Joule-Kelvin-Effektes für den Druck 0.

Ausser der Boylekurve sind in dem Diagramm, in dem $\pi\varphi$ für π aufgetragen ist, noch eine weitere Reihe von Kurven angebbar, die insbesondere Berthelot untersucht hat[2]. Die Ableitung ihrer ausgezeichneten Punkte aus der Zustandsgleichung gelingt nur, wenn diese nicht in das Gebiet kleiner Volumina fallen, die ausserhalb der Gültigkeitsgrenzen der einfachen Gleichung liegen, wie z. B. der Gipfelpunkt der loc. cit. als Parabel 2 bezeichneten, für die $\pi\varphi = s\vartheta$ ist, und der auf dem Schnittpuukt mit der Isochore $\varphi = \frac{1}{2}$ liegt[3].

Zwei weitere Kurven stehen nun in naher Beziehung zum Joule-Kelvin-Effekt; damit wird die Temperaturänderung eines Gases be-

[1] Die Stellen grösster Abweichung sind durch einen Stern (*) bezeichnet.
[2] Kuenen II, S. 240 ff.
[3] Loc. cit. S. 241.

zeichnet, das durch eine verengte Stelle aus einem Gebiet höheren Druckes in ein Gebiet niederen Druckes überströmt.

Ist das Verhältnis dieser Temperaturänderung zu dem Druckunterschied (differenzieller Joule-Kelvin-Effekt)

$$\frac{c_p}{T}\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\partial v}{\partial T_p} - \frac{v}{T} = 0,$$

so ist die Temperaturänderung selbst ein Maximum; den Ort dieser Punkte stellt die Kurve dar, für die überall der Ausdehnungskoeffizient gleich dem eines idealen Gases, also

$$\frac{\partial v}{\partial T_p} = \frac{v}{T}$$

ist (Gay-Lussac-Kurve).

Die zweite Kurve, für die die absolute Temperaturänderung selbst (integraler Joule-Kelvin-Effekt) = 0 ist, bezeichnet die Punkte, wo sich das Zeichen der Temperaturänderung umkehrt, oberhalb der also statt Abkühlung Erwärmung bei der Ausdehnung auftritt, wie unter gewissen Temperaturbedingungen beim Wasserstoff.

Die Gipfelpunkte dieser Kurven liegen auf den Schnittpunkten mit den Isochoren $\varphi = 1$ und $\varphi = \frac{1}{3}$ [1]), aber auch in ersterem Falle ist die Ableitung noch zu unsicher, weil die Überführung der Gleichung $p = f(v, T)$ in eine Gleichung $v = f(p, T)$ nur mit Vernachlässigungen möglich ist, die sich wohl für die elastischen Eigenschaften bis zu ziemlich kleinen Volumen herab kompensieren, nicht aber für die thermischen Eigenschaften, die daraus durch Differenzieren abgeleitet werden; für $(ax - b) = 0$ kann $\frac{d(ax-b)}{dx} = a$ beträchtlichen Wert haben.

Nur der gemeinsame Schnittpunkt, in dem diese beiden mit dem Joule-Kelvin-Effekt zusammenhängenden Kurven die pv-Achse schneiden, ist, da er im Gebiet grosser Volumina liegt, ohne weiteres berechenbar; er ergibt sich aus der vereinfachten Gleichung (3) in reduzierter Form durch Einsetzen von $\frac{15}{4}\vartheta$ für $\pi\varphi$ im Korrektionsgliede [2]), wie folgt [3])

---

[1]) Loc. cit. S. 242 Figur.

[2]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, VIII. Auflage, S. 256 Anm.

[3]) Vgl. Kuenen II, S. 243.

$$\pi = \frac{15\,\vartheta}{4\left(\varphi - \frac{1}{4}\right)} - \frac{6}{\vartheta\varphi\left(\varphi - \frac{1}{4}\right)};$$

$$\varphi - \frac{1}{4} = \frac{15\,\vartheta}{4\,\pi} - \frac{6}{\vartheta\,\pi\,\varphi};$$

$$\varphi = \frac{15\,\vartheta}{4\,\pi} - \frac{1{\cdot}6}{\vartheta^2} + \frac{1}{4}.$$

Erste Bedingung:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta}\right)_\pi = \frac{\varphi}{\vartheta}; \qquad \frac{15}{4\pi} + \frac{3{\cdot}2}{\vartheta^3} = \frac{15}{4\pi} - \frac{1{\cdot}6}{\vartheta^3} + \frac{1}{4\,\vartheta};$$

$$\frac{4{\cdot}8}{\vartheta^3} = \frac{1}{4\,\vartheta}; \qquad \vartheta^2 = 4 \cdot 4{\cdot}8 = 19{\cdot}2.$$

Zweite Bedingung:

$$\int_{\pi_1}^{\pi_2} \frac{\partial\left(\frac{\varphi}{\vartheta}\right)}{\partial\vartheta_\pi}\, d\pi = 0; \qquad \frac{\varphi}{\vartheta} = \frac{15}{4\pi} - \frac{1{\cdot}6}{\vartheta^3} + \frac{1}{4\,\vartheta};$$

$$\frac{\partial\frac{\varphi}{\vartheta}}{\partial\vartheta_\pi} = \frac{4{\cdot}8}{\vartheta^4} - \frac{1}{4\,\vartheta^2} = 0; \qquad \vartheta^2 = 19{\cdot}2.$$

So findet man den Umkehrpunkt des Joule-Kelvin-Effekts zu $\vartheta = 4{\cdot}38$, also wohl für die mittleren Stoffe, wie Kohlensäure richtig, da für Wasserstoff 6—6·5, für Luft 4·8 angegeben ist.

Untersuchungen über die Zustandsgleichung.

III. Die Hauptzustandsgleichung und die Zustandsgleichungen der Einzelstoffe.

Von

A. Wohl.

(Mitteilung aus dem organ.-chem. Laboratorium ner Technischen Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 29. 8. 21.)

Aus den empirischen Isothermen der Einzelstoffe ist mit Sicherheit festgestellt, dass auch im Gebiet der grossen Volumina das Korrespondenzgesetz keineswegs unbeschränkt zutrifft. Beispiele dafür ergeben sich aus der Lage der Boyle-Punkte, der Umkehrpunkte des Joule-Kelvin-Effekts, des kritischen Dampfdruckkoeffizienten, der Dampfdruckkurve u. a. m. Hauptsächlich auf Grund der letztgenannten Beziehungen findet Nernst[1]), dass die Abweichungen von dem mittleren Verhalten, also von dem Theorem der übereinstimmenden Zustände, um so grösser sind, je weiter die kritischen Temperaturen auseinander liegen, und für deren Lage sind Molekulargewicht und Atomzahl und damit Polymerisationszustände, die beides beeinflussen, massgebend. Demnach sind für Wasserstoff und Helium einerseits, für Wasser und Alkohol andererseits, die die am weitesten auseinander liegenden Dampfdruckkurven geben, auch sonst die grössten Abweichungen von dem Theorem zu erwarten.

Die Aufstellung einer einfachen Hauptzustandsgleichung, die das Gebiet des Korrespondenzgesetzes im wesentlichen deckt, eröffnet nun einige Aussicht, in etwas übersichtlicherer Art als bisher, die Richtungen verfolgen zu können, in der sich die Stoffe nach ihrer grösseren oder geringeren Modellähnlichkeit[2]) einem idealen Grenz-

---

1) Theor. Chemie VIII, S. 142.

2) Vgl. Kamerlingh Onnes, Encycl. Math. Wiss. VI, Heft 5, Kap. 27.

stoff annähern. Denn die theoretischen und empirischen Voraussetzungen, aus denen die Hauptzustandsgleichung abgeleitet ist, kommen selbstverständlich nicht als streng gültige Zustandsbedingungen eines Einzelstoffs in Frage, sondern eben nur als solche Modelleigenschaften. Das Ziel wäre, die Variabilität von a, b und c als Funktionen der Änderung eines Parameters, etwa der von Byk aus dem Wirkungsquantum abgeleiteten Grösse w[1]), für alle Stoffe von Helium bis Wasser darzustellen. Ob das aber durchgehend möglich ist, lässt sich bisher nicht übersehen.

Es können zunächst nur in minder einfacher Form die Richtungen angedeutet werden, in der diese Änderungen für die verschiedenen Stoffarten liegen.

Die erste Bedingung, die für den Einzelstoff nicht streng erfüllt sein wird, obwohl sie für die Hauptzustandsgleichung von entscheidender Bedeutung ist, ist das Zusammenfallen der vierten Wurzel der Gleichung mit den drei anderen, die notwendig nach den Bedingungen des kritischen Punktes für v_k identisch sein müssen. Es ist bereits in der ersten Arbeit (I, S. 11) dargelegt worden, dass, wenn man diese — ihrer physikalischen Bedeutung nach nicht aufgeklärte — Bedingung fallen lässt, an Stelle der mittleren Zustandsgleichung eine Schar von Gleichungen gleicher Form entsteht, gekennzeichnet durch die Variabilität von $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$. Diese Gleichungen ordnen sich für alle nicht sehr weit abliegenden Werte von s bezüglich des Wertes der Konstanten überraschend dicht um die Hauptgleichung, so dass sich für die Verfolgung der elastischen Eigenschaften diese mittlere Gleichung bis auf Grenzfälle ausreichend erwies.

Will man also für vom Modellstoff weiter abliegende Stoffe, also z. B. für Helium und Wasserstoff, die feineren Zustandsbedingungen verfolgen, so ist zunächst zu prüfen, was erreicht wird, wenn die nach dem empirischen Wert von s, also aus R und den drei kritischen Daten abgeleiteten Konstanten, an die Stelle der mittleren Konstanten treten. Die Ableitung aus s ist (I, S. 11) ausführlich dargelegt und auch die Grenzen der Variabilität der Konstanten in einer Tabelle veranschaulicht.

Weiter aber ist es auch weder wahrscheinlich noch mit den Ergebnissen aus dem Studium der empirischen Isothermen verträglich, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Anziehungs- und Abstossungskräfte für alle Stoffe oder alle Phasen desselben Stoffes durch genau

[1]) Physik. Zeitschr. **22**, 13 ff. (1921).

die gleichen Temperaturfunktionen darstellen lasse. Darauf ist oben schon hingewiesen worden.

Die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes ist von Reinganum in der Form $e^{\frac{f(v)}{T}}$ entwickelt worden. Die Quantentheorie hat dazu geführt, allgemein für das Verhalten der einatomigen festen Stoffe bei niederer Temperatur Temperaturabhängigkeiten einzuführen, die das Verhältnis der Schwingungszahlen zur Temperatur als Argument enthalten. Dabei ist in den Funktionen $e^{\frac{\beta\nu}{T}}$ oder mit der charakteristischen Temperatur von Sutherland und Debye ausgedrückt $e^{\frac{\Theta}{T}}$ der Zähler des Exponenten $\beta\nu$ bzw. Θ als Konstante behandelt. Wenn man nun bei flüssigen und gasförmigen Körpern für die Schwingungszahlen und insbesondere für die maximale Schwingungszahl $\nu_{\max}$, von der Debye[1]) ausgeht, Änderung mit der Temperatur annimmt, wird Θ selbst zur Temperaturfunktion; für $T = T_k$ muss $e^{\frac{\Theta}{T}}$ dann den Wert 1 annehmen, damit man diese Funktion in die Zustandsgleichung einführen kann.

Ich finde, dass die Temperaturabhängigkeit des Anziehungsgliedes von Helium bis Wasser zunimmt. Sie lässt sich für Helium und Wasserstoff am besten durch $f_1(\tau) = e^{\tau-1}$, für die Hauptzustandsgleichung (vgl. Abhandlung II) mit $f_1(\tau) = e^{\ln\tau} = \tau$ und für anormale Stoffe wie Wasser und Alkohol mit $f_1(\tau) = e^{\tau\ln\tau} = \tau^\tau$ darstellen. Im letzteren Falle folgt bei steigender Temperatur auf einen sehr steilen Abfall ein immer vollständigeres Anschmiegen an die Kurve mit $f_1(\tau) = \tau$. Das erklärt sich aus der Überlagerung der normalen Temperaturwirkung durch die Dissoziation der an Zahl immer mehr abnehmenden assoziierten Moleküle. Die angegebenen Temperaturfunktionen entsprechen für Helium und Wasserstoff dem Wert $\Theta = T_k - T$, für die Hauptzustandsgleichung $\Theta = T\,(\ln T_k - \ln T)$ und für assoziierte Stoffe wie Wasser und Alkohol $\Theta = T_k\,(\ln T_k - \ln T)$.

Umgekehrt nimmt die Temperaturabhängigkeit des Abstossungsgliedes vom Helium zum Wasser ab; $f_2(\tau)$ ist für Helium und Wasserstoff $= \tau^2$, für die Hauptgleichung, wie schon ausgeführt, wurde $= \tau^{4/3}$ und für Wasser und Alkohol $= \tau^0 = 1$.

Das ist so zu deuten, dass die Zunahme der freien Weglänge mit der Temperatur[2]) bei wachsender Komplikation des Moleküls mehr

[1]) Ann. d. Physik **39**, 789 ff. (1912).
[2]) Vgl. Kuenen II, S. 29 und 103.

und mehr zurücktritt. In der Tat zeigt die übliche Formel von Sutherland für die Viskosität

$$\eta = \eta_0 \vartheta^{1/2} \frac{T_0 + C}{T + C},$$

dass für grössere Werte von C der Ausdruck für die freie Weglänge immer unempfindlicher gegen Änderung von T wird. Die individuelle Stoffkonstante C, die gewissermassen die Kohäsion[1]) misst und parallel T_k läuft, steigt von Helium zum Benzol auf das Zehnfache. Für anormale Stoffe, wie Wasser und Alkohol, wird die mit der Temperatur wachsende Dissoziation der Zunahme der freien Weglänge noch weiter entgegenwirken, und so die Kompensation bis annähernd zu $\tau^0 = 1$ herbeiführen.

Ich möchte diese Angaben nicht für endgültig halten. Aber die auf dieser Grundlage ableitbaren Daten stehen noch so vielfach mit den empirischen Ergebnissen in Einklang, dass eine weitere Prüfung zweckmässig erscheint, gerade weil sie vielleicht zu einer anderen, einheitlicheren Darstellung des Zusammenhanges führen kann. Zunächst hat sich ergeben, dass vor allem die eben gekennzeichnete Variabilität der Temperaturabhängigkeit von a und c, also die verschiedenen Formen der Funktionen $f_1(\tau)$ und $f_2(\tau)$ für die Abweichungen vom Korrespondenzgesetz bestimmend sind. Die Variabilität von s kommt hauptsächlich für die Stoffe von sehr niederem Molekulargewicht in Betracht.

Es seien als Beispiele für das Vorausstehende zunächst nach der Gleichung

$$\pi = \frac{s\vartheta}{\varphi - \beta} - \frac{\alpha e^{\tau - 1}}{\varphi(\varphi - \beta)} + \frac{\gamma \tau^2}{\varphi^3}$$

für Helium und Wasserstoff die Werte von Boylepunkt, Umkehrpunkt des Joule-Kelvin-Effekts und der kritische Dampfspannungskoeffizient berechnet.

Helium.

$s = 3.13$[2]); daraus[3]) $\beta = \sqrt{\left(\frac{s-3}{2}\right)^2 + \frac{s-3}{3}} - \frac{s-3}{2} = 0.1531$

$\alpha = 3s + 3\beta - 6 = 3.8493; \quad \gamma = \alpha - 2 = 1.8493; \quad \frac{\alpha}{s\beta} = 8.033.$

---

[1]) Kuenen, loc. cit.

[2]) Kuenen II, S. 234.

[3]) I, S. 11.

Boylepunkt.

$$\pi\varphi = s\vartheta\frac{\varphi}{\varphi-\beta} - \frac{\alpha e^{\tau-1}}{\varphi-\beta} + \frac{(\alpha-2)\tau^2}{\varphi^2};$$

$$\frac{\partial(\pi\varphi)}{\partial\varphi_\vartheta} = \frac{s\vartheta\beta}{(\varphi-\beta)^2} + \frac{\alpha e^{\tau-1}}{(\varphi-\beta)^2} - \frac{2(\alpha-2)\tau^2}{\varphi^3} = 0;$$

$$\vartheta\cdot e^{1-\tau} = \frac{\alpha}{s\beta} - 2(\alpha-2)\tau^2\frac{(\varphi-\beta)^2}{\varphi^3};$$

für $\varphi = \infty$ ist

$$\vartheta\cdot e^{1-\tau} = 8{\cdot}033,\ \boldsymbol{\vartheta = 3{\cdot}835,\ \text{gef. } 3{\cdot}8.}$$

Umkehrpunkt des Joule-Kelvin-Effekts.
(Aus der vereinfachten Gleichung $\varphi = f(\pi, \vartheta)$.)

$$\varphi - \beta = \frac{s\vartheta}{\pi} - \frac{\alpha e^{\tau-1}}{\varphi\cdot\pi},$$

$$\varphi = \frac{s\vartheta}{\pi} - \frac{\alpha e^{\tau-1}}{s\vartheta} + \beta,$$

$$\frac{\varphi}{\vartheta} = \frac{s}{\pi} - \frac{\alpha e^{\tau-1}}{s\vartheta^2} + \frac{\beta}{\vartheta},$$

$$\frac{\partial\frac{\varphi}{\vartheta}}{\partial\vartheta_\pi} = \frac{\alpha}{s}e^{\tau-1}(1+2\vartheta) + \beta\vartheta^2 = 0,$$

$$\frac{\vartheta^2\cdot e^{1-\tau}}{1+2\vartheta} = \frac{\alpha}{s\beta} = 8{\cdot}033,$$

$$\vartheta = 7{\cdot}25.$$

Experimentalangabe fehlt.

Kritischer Dampfspannungskoeffizient.

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta}\right)_k = \frac{s}{1-\beta} + \frac{\alpha}{1-\beta} - 2(\alpha-2) = \mathbf{4{\cdot}543,\ gef.\ 4{\cdot}6.}$$

Wasserstoff.

$s = 3{\cdot}27$[1]; daraus $\beta = 0{\cdot}1939$; $\alpha = 4{\cdot}3917$; $\gamma = 2{\cdot}3917$; $\frac{\alpha}{s\beta} = 6{\cdot}925$.

Boylepunkt.

$$\vartheta\cdot e^{1-\tau} = 6{\cdot}925,\ \boldsymbol{\vartheta = 3{\cdot}415,\ \text{gef. } 3{\cdot}3.}$$

Umkehrpunkt des Joule-Kelvin-Effekts.

$$\frac{\vartheta^2\cdot e^{1-\tau}}{1+2\vartheta} = \frac{\alpha}{s\beta} = 6{\cdot}925,\ \boldsymbol{\vartheta = 6{\cdot}45,\ \text{gef. } 6{\cdot}5.}$$

Andere Angaben 6·3 bis 6·0.

[1]) Kuenen II, S. 234.

Kritischer Dampfspannungskoeffizient.

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_k = \frac{s+\alpha}{1-\beta} - 2(\alpha - 2) = \mathbf{4{\cdot}72}, \ \textbf{gef. } \mathbf{4{\cdot}84}.$$

Wasser und Alkohol.

Die Bestimmung der kritischen Volumina ist bei tiefen Temperaturen sicherer ausführbar, und sie sind für Helium und Wasserstoff mit grosser Sorgfalt festgestellt worden. Danach können die abgeleiteten Werte von s als einigermassen zuverlässig gelten, wie das aus der vorstehend wiedergegebenen guten Übereinstimmung der daraus berechneten Zahlen mit andern Befunden auch bestätigt wird.

Bei hohen Temperaturen können wohl T_k und p_k ziemlich genau gefunden werden, aber die unmittelbare Messung der Dampfvolumina reicht im allgemeinen nicht bis zum kritischen Volumen herab.

Man kann deshalb für Alkohol und Wasser nicht von sicher bekannten Werten von v_k und s ausgehen. Das ist aber (vgl. oben) für die Ableitung genauerer Zustandsbedingungen auch nicht wesentlich, da die Werte von s zwar für Stoffe von geringem Molekulargewicht stark abweichen, für Stoffe mit komplexeren Molekülen aber einem oberen Grenzwerte sich nähern, der von 3·75 sicher sehr wenig verschieden ist. Das tritt auch in der S. 227 zitierten theoretischen Ableitung dieser Beziehungen von Byk hervor.

Zuverlässige Werte für den Dampfdruck des Wassers haben wir durch die ausgezeichneten Messungen der physikalischen Reichsanstalt, die seit 1910 bis zum kritischen Punkt (374°) reichen. Die zugehörigen Volumenwerte sind bis 270° durch ziemlich zuverlässige Versuche bestimmt. Für höhere Temperaturen liegen nur ältere, nicht ganz einwandfreie Zahlen von Battelli vor, im übrigen ist man auf die durch das Gesetz der geraden Mittellinie gegebene Beziehung angewiesen, die allerdings gerade für die Annäherung an den kritischen Punkt selbst keine sichere Führung mehr ist[1]). Schüle[2]) hat auf Grund graphischen Ausgleichs die Werte der Dampfvolumina nach den vorhandenen Messungen berechnet und mit den Druckwerten der physikalischen Reichsanstalt und mit den wichtigsten kalorischen Daten zusammengestellt. Die Tabelle kann unmittelbar der Prüfung der Zustandsgleichung zugrunde gelegt werden; sie gibt den Druck in kg/qcm und die Volumen-

---

[1]) Vgl. Encycl. Math. Wiss. V, Heft 1, Kap. 5, H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, S. 759, Anm. 576.

[2]) Zeitschr. Ver. d. Ing. 1911, S. 1506 ff.

werte in cbm/kg an. Die Gaskonstante hat für die gegebene Masseinheit den Wert $R = 0{\cdot}004707$, die angegebenen Werte für die kritischen Daten sind $T_k = 647{\cdot}1$ ($t_k = 374^\circ$) und $p_k = 224{\cdot}2$ kg. Daraus berechnet sich nach der Hauptzustandsgleichung

$$(s = 3{\cdot}75),\ v_k = \frac{4RT_k}{15p_k} = 0{\cdot}003627 \text{ cbm und } b = \frac{1}{4}v_k = 0{\cdot}00090 \text{ cbm.}$$

Schüle hat $v_k = 0{\cdot}0029$ angenommen; die ältere, wenig zuverlässige Messung von Battelli hatte 0·004812 ergeben.

Bei diesen Abweichungen der Angaben voneinander wird man, um zuverlässig zusammengehörige Werte abzuleiten, die die von Schüle gezeichnete Dampfdruckkurve auch noch bis zum kritischen Punkt darstellen kann, zweckmässig die folgende Überlegung anwenden, bei der man von der Unsicherheit, die durch die Krümmung der geraden Mittellinie in der Gegend des kritischen Punktes bedingt ist, unabhängig wird.

Bei der geringen Variabilität der Konstanten für $s > 3{\cdot}75$ kann man diesen, der Hauptzustandsgleichung entsprechenden Wert als Grenzwert auch für komplexere Stoffe beibehalten, und die zusammengehörigen Werte von T_k, p_k und v_k so bestimmen, dass $\frac{RT_k}{p_k v_k}$ dem Wert 3·75 genau entspricht, vorausgesetzt natürlich, dass die damit verbundenen Abänderungen der Werte von T_k und p_k in der Versuchsfehlergrenze bleiben.

Man trägt dazu für T als Abszisse die nach Schüles Daten zusammengehörigen Werte $\frac{pv}{RT}$ als Ordinaten auf, und bestimmt auf der so erhaltenen Kurve den Punkt der Ordinate $\frac{1}{3{\cdot}75}$. Das entspricht der kritischen Temperatur $T_k = 646{\cdot}3$ statt 647·1, und dem kritischen Druck $p_k = 222$ statt 224·2; v_k wird dann daraus $= 0{\cdot}003656$.

Für die Werte der Dampfdruckkurve des Wassers unterhalb 200° ist diese geringe Änderung der Werte von p_k und T_k ohne jeden Einfluss; in der Nähe des kritischen Punktes wird aber damit der Fehler an einzelnen Stellen bis auf $^1/_3$ seines Wertes vermindert.

Man erhält so nach der oben begründeten Gleichung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\tau^\tau}{v(v - b)} + \frac{c}{v^3}$$

die auf folgender Tabelle angegebenen Werte. Aus der Dichte bei $100^\circ = D$ würde sich das Molekulargewicht des Wasserdampfes nach der Gleichung für normale Stoffe 4 (S. 218) zu 18·114 berechnen. Für

Gesättigter Wasserdampf.

t in Grad	$\mathrm{I} = \frac{RT}{v-b}$	$\mathrm{II} = \frac{a\tau^{\tau}}{v(v-b)}$	I − II	$\mathrm{III} = \frac{c}{v^3}$	I − II + III	p gef.	Δp %
50	0·1265	0·0005	0·1260	—	0·1260	0·1258	+ 0·2
75	0·3975	0·0033	0·3942	—	0·3942	0·3942	+ 0·3
100	1·050	0·016	1·034	—	1·034	1·033	+ 0·1
125	2·433	0·068	2·365	0·001	2·366	2·366	0
150	5·083	0·220	4·863	0·001	4·864	4·850	− 0·3
175	9·759	0·644	9·115	0·004	9·119	9·094	+ 0·3
200	17·43	1·65	15·78	0·02	15·80	15·83	− 0·2
225	29·60	3·94	25·66	0·08	25·74	25·97	− 1·0
250	48·27	8·67	39·60	0·31	39·91	40·48	− 1·2
300	125·5	41·4	84·1	3·9	88·0	87·41	+ 0·7
350	376·5	27·28	103·7	65·8	169·5	168·1	+ 0·9
360	517·4	473·2	44·2	145·8	190·0	189·6	+ 0·2
370	790·3	984·9	194·6	406·5	211·9	213·7	− 0·8

Äthylalkohol.

t in Grad	$\mathrm{I} = \frac{RT}{v-b}$	$\mathrm{II} = \frac{a\tau^{\tau}}{v(v-b)}$	I − II	$\mathrm{III} = \frac{c}{v^3}$	I − II + III	p gef.	Δp %
30	0·1032	0·0005	0·1027	—	0·1027	0·1027	0
60	0·4693	0·0071	0·4622	—	0·4622	0·4608	+ 0·3
90	0·1622	0·059	1·563	—	1·563	1·561	+ 0·1
120	4·640	0·357	4·283	—	4·283	4·241	+ 1·0
150	11·39	1·64	9·75	0·05	9·80	9·64	+ 1·6
170	25·38	6·86	18·52	0·45	18·97	19·43	− 2·7
210	60·26	28·23	32·03	4·19	36·22	35·29	+ 2·6
240	188·6	200·6	12·0	71·4	59·4	59·88	− 0·8

$f_1(\tau) = \tau^{\tau}$, also aus der damit abgeleiteten Gleichung für assoziierte Stoffe

$$\frac{D_0}{D} = 1 - \frac{6{\cdot}4\,\tau^{\tau+2} - \tau}{15\,p_k}$$

ergibt sich **18·02** statt theoretisch 18·016.

Die Dampfdruckkurve des Äthylalkohols ist schon in der ersten Arbeit (I, S. 16 und 17) nach der mittleren Zustandsgleichung mit den Temperaturabhängigkeiten $f_1(\tau) = \tau$ und $f_2(\tau) = \tau^2$ berechnet worden. Die Abweichungen stiegen für höhere Temperaturen, z. B. für 210° bis auf 4·9% des berechneten Druckwertes. Auch hier tritt überalleine erhebliche Verminderung des Fehlers auf, wenn man die für die Dampfphase der assoziierten Stoffe angenommenen Temperaturabhängigkeiten $f_1(\tau) = \tau^{\tau}$ und $f_2(\tau) = \tau^0$ einführt; es werden so mit den gleichen Werten von T_k und p_k wie früher die folgenden Werte erhalten, die sich durch kleine Korrekturen von p_k und T_k wohl auch noch verbessern lassen.

Untersuchungen über die Zustandsgleichung.

IV. Die Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten.

(Zustandsgleichung stark verdichteter Stoffe.)

(Mitteilung aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.)

Von

A. Wohl.

(Eingegangen am 29. 8. 21).

Für die Änderung des Volumens der Flüssigkeiten mit dem Druck hat vor einigen Jahren Tammann[1]) die einfache Beziehung angegeben

$$(v_p - v_{p_x})(K + p) = RT.$$

Die Abweichung von der Erfahrung geht aber für diese Gleichung über die Fehlergrenzen der Experimentaldaten etwas hinaus und vor allem beginnt der Gültigkeitsbereich erst bei etwa 1000 Atm.

Nun erfolgen die Volumenänderungen der Flüssigkeiten bei wachsendem Druck von Anfang an so gleichmässig, dass der Gedanke nahe liegt, die von Tammann beobachtete Regelmässigkeit oberhalb 1000 Atm. sei nur eine Annäherung an ein das Gesamtgebiet umfassendes Gesetz. Das hat sich in der Tat als richtig erwiesen.

Für ideale Gase ist der Kompressionskoeffizient

$$\frac{1}{v} \frac{\partial v_T}{\partial p} = \frac{1}{p},$$

also der Widerstand dem Drucke proportional. Bei nichtidealen Systemen treten innere Kräfte auf, die bei den Gasen zum äusseren

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 975 ff. (1910); vgl. Tumlirz, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **118**, 203 (1909).

Druck hinzukommen, bei den Flüssigkeiten den Zusammenhalt bedingen. Diese inneren Kräfte sind in ihrer Wirkung auf das Volumen einem äusseren Druck äquivalent, der die gleiche Volumenkompression gegen den thermischen Druck bei einem idealen Gase hervorbringen würde. Diesen, fast allgemein angenommenen, den inneren Kräften äquivalenten Druck (inneren Druck) setzt van der Waals als Volumenfunktion unabhängig von der Temperatur $K = \frac{a}{v_2}$ und Tammann für $p > 1000$ Atm. als sowohl vom Volumen als auch von der Temperatur unabhängige Konstante $= K$. Indem die Kompressionswirkung der äusseren Kräfte p hinzukommt, wird die Volumenabnahme von der Drucksumme $K + p$ abhängen.

Nun besteht aber dann nicht mehr wie beim idealen Gas direkte Proportionalität zwischen dem äusseren Druck und der Dichte, und die Volumenabnahme bezogen auf das bereits erreichte Volumen $\frac{\partial v}{v}$ ist nicht mehr gleich der Druckzunahme bezogen auf den bereits erreichten Druck $\frac{\partial p}{p}$. Demnach wird die Abhängigkeit der Volumenänderung vom Druck nicht mehr in der einfachsten Form darstellbar durch den Kompressionskoeffizienten üblicher Form $\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ und es war zu prüfen, wie sich die Abhängigkeit etwa gestaltet, wenn man sie nicht mehr auf das jedesmal erreichte Volumen v, sondern auf das Ausgangsvolumen v_0 bezieht.

Der so gebildete Kompressionskoeffizient $\beta' = \frac{1}{v_0}\frac{\partial v}{\partial p}$ findet sich auch gelegentlich, ohne besonders abweichende Ergebnisse, in der Literatur verwendet[1]).

Eine einfache Beziehung zwischen dem Kompressionskoeffizienten β' und der Drucksumme wird zu erwarten sein, wenn die Annäherung der Moleküle so weit vorgeschritten ist, dass der Widerstand gegen die weitere Annäherung und der Widerstand gegen die Verkleinerung des Molekülvolumens selbst, gegen die Annäherung der Atome im Molekül aneinander, von gleicher Grössenordnung geworden ist und dieses Verhältnis sich bei konstanter Temperatur innerhalb des betrachteten Druckgebiets nicht mehr wesentlich ändert. Dann kann dieser Einfluss durch einen für die betrachtete Flüssigkeit individuellen

[1]) Vgl. z. B. Gilbault, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 291 ff. (1897); Cohen und Schut, Piozochemie, S. 16.

Widerstandskoeffizienten der isothermen Kompression α ausgedrückt werden. Die etwaige Abhängigkeit von α und K von der Temperatur ist an der Erfahrung besonders zu prüfen.

Diese Voraussetzung führt für den isothermen Kompressionskoeffizienten der Flüssigkeiten, bezogen auf v_0 zu der einfachen Gleichung

$$\beta' = \frac{1}{v_0}\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\alpha}{K+p}$$

und daraus durch Integration zu

$$\int_{v_0}^{v}\frac{\partial v}{v_0} = \alpha\int_{p_0}^{p}\frac{\partial p}{K+p};$$

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln\frac{K+p}{K+p_0}; \quad (1)$$

$$e^{\frac{v_0 - v}{\alpha v_0}} = 1 + \frac{p - p_0}{K + p_0}. \quad (2)$$

Die Schwierigkeit, die so entwickelte Beziehung allgemein zu prüfen, liegt darin, dass sie in integrierter Form keine explizit auflösbare Gleichung für die Ableitung der Konstanten liefert, diese also nur nach Näherungsmethoden berechenbar sind.

Eine Beziehung

$$\frac{dv}{dp} = \frac{A}{K+p}$$

ist für Wasser vor längerer Zeit bereits von Tait geprüft worden, wobei A und K als Temperaturfunktionen angenommen wurden[1]). Für Äther wurde unter 1000 Atm. keine befriedigende Übereinstimmung gefunden. Die Rechnung ergab für 501 und 1001 Atm. bei 0° und 20° Abweiehungen von 17—49 Einheiten in der vierten Stelle[2]). Für Wasser hat Tammann bestätigt, dass man für die Isothermen von 0° bis 30° mit Hilfe der Differenzenquotienten $\frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}$ Werte für die A und K jeder Isotherme ableiten kann, die dann in die Integralgleichung eingesetzt, die Volumina befriedigend darstellen[3]). Für andere Stoffe als Wasser ist die Beziehung bisher überhaupt nicht wieder geprüft worden. Vielmehr hat Tammann gerade für Drucke über

[1]) Tait, Scientific. Papers, Vol. 2, S. 334 (1888).

[2]) Loc. cit., S. 338.

[3]) Tammann, Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 627 (1895).

1000 Atm. seine eingangs angeführte neue Gleichung aufgestellt[1]), und an Äther und weiteren Stoffen geprüft, bei der

$$\frac{dv}{dp} = \frac{A}{(K+p)^2}$$

angenommen ist.

Wenn man auf die bequeme, aber sehr unsichere und deshalb irreleitende Ableitung der Konstanten aus den Differenzquotienten verzichtet, ist ein sehr weitgehendes Probieren nötig, um ein Urteil über die Anwendbarkeit einer solchen transzendenten Gleichung zu gewinnen. Ich habe diese Prüfung zunächst an den von Amagat gemessenen Isothermen des Äthers bis 1000 Atm. durchgeführt und zwar so, dass ein Wert von α willkürlich angenommen und so lange variiert wurde, bis die K-Werte aus dem niedrigsten, mittelsten und höchsten Druck die bestmögliche Übereinstimmung zeigten.

Erst nachdem die hier mitgeteilten Rechnungen und eine weitere Reihe von Prüfungen, über die weiter unten berichtet wird, schon durchgeführt waren, fand sich ein bequemerer Weg. Für zwei verschiedene Werte von v ergibt sich nämlich aus obiger Gleichung (2)

$$e^{\frac{v_0 - v_1}{\alpha v_0}} - 1 = \frac{p_1 - p_0}{K + p_0},$$

$$e^{\frac{v_0 - v_2}{\alpha v_0}} - 1 = \frac{p_2 - p_0}{K + p_0};$$

$$\frac{e^{\frac{v_0 - v_2}{\alpha v_0}} - 1}{e^{\frac{v_0 - v_1}{\alpha v_0}} - 1} = \frac{p_2 - p_0}{p_1 - p_0}.$$

Wählt man nun v_2 so, dass die Differenz $v_0 - v_2$ gerade doppelt so gross ist wie die Differenz $v_0 - v_1$, so erhält obige Gleichung die Form

$$\frac{e^{\frac{2(v_0 - v_1)}{\alpha v_0}} - 1}{e^{\frac{v_0 - v_1}{\alpha v_0}} - 1} = e^{\frac{v_0 - v_1}{\alpha v_0}} + 1 = \frac{p_2 - p_0}{p_1 - p_0}, \text{ da } \frac{x^2 - 1}{x - 1} = x + 1 \text{ ist.}$$

Da K sich weggehoben hat und α jetzt nur noch einmal als Exponent auftritt, kann es ohne weiteres berechnet werden. Die Bedingung $2(v_0 - v_1) = (v_0 - v_2)$ erfordert den Wert $v_2 = 2v_1 - v_0$; der zugehörige Druckwert p_2 muss dann durch Interpolation festgestellt werden.

[1]) Ann. d. Physik **37**, 975 ff. (1912).

In der einen oder anderen Weise geprüft liefert die obige Gleichung für das gesamte Isothermennetz bei Äther von 0—138° und für die höheren Drucke auch bis 198° sehr gute Übereinstimmung mit den ausgezeichnet zueinander stimmenden Daten von Amagat.

Die physikalische Bedeutung der Beziehung erhellt weiter aus dem Vergleich der so gewonnenen Konstanten für die einzelnen Isothermen. Für den Temperaturbereich von 0—80° erwies sich α als unabhängig von der Temperatur und K als eine einfache Temperaturfunktion der Form $b\tau - c$, also gleichlaufend mit $\ln \frac{1}{p_s}$. Diese Beziehungen konnten zum Ausgleich der unmittelbar durch Probieren gefundenen Konstanten der einzelnen Isothermen benutzt und so die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung noch verbessert werden.

Die höchste Abweichung beträgt drei Einheiten der vierten Dezimale, liegt also erheblich unterhalb der unmittelbaren Experimentalfehler, die bei Amagat ja durch graphischen Ausgleich weitgehend verbessert sind. An einer Stelle, an der eine grössere Abweichung aufgetreten war, lag ein, übrigens in der Literatur schon bemerkter[1]) Fehler vor.

Die Tabelle: (Äther) gibt den Vergleich der berechneten und der von Amagat gegebenen Volumina.

Die nächstliegende Frage war die nach dem Geltungsbereich der eben für Äther gefundenen Kompressionsgleichung.

Wie nach der oben gegebenen Ableitung zu erwarten war, kann diese einfache Beziehung erst Platz greifen für molekulare Systeme von so hoher Dichte, dass sie sich gegenüber weiterer Verdichtung wie eine innerlich homogene Masse verhalten. Stoffe, wie Kohlensäure und Wasserstoff werden also erst unter hohen Drucken dem Gesetz gehorchen, vorher aber eine sehr viel grössere Kompressibilität zeigen, also ein sehr viel geringeres Volumen, als sich aus der Gleichung errechnen würde. Die Druckgrenze, bei der die Gültigkeit der Gleichung beginnt, wird für verschiedene Stoffe bei gleicher absoluter Temperatur um so höher liegen, je höher die reduzierte Temperatur ist.

Als Beispiel seien die Zahlen für die Isotherme der Kohlensäure 0° und 198° bis 1000 Atm., und von Wasserstoff von 0° und 47·3° bis 2800 Atm., beide Stoffe nach den Daten von Amagat gegeben.

Bei der Kohlensäure beginnt der Gültigkeitsbereich der Kompressionsgleichung bei 0° mit 400 Atm., bei 198° mit 700 Atm., bei Wasserstoff bei 0° erst mit 1500 Atm., bei 47·3° mit 1800 Atm.

[1]) Ann. d. Physik **19**, 315 (1906).

Äther.

$$v = v_0 \left(1 + \ln \frac{K+p}{K+p_0}\right) \text{ für 0—1000 Atm.}$$

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°	138°	198°
p_0	1	1	50	50	50	150	150	150
Atm.	$\Delta(v\text{ ber.} - v\text{ gef.}) \cdot 10^4$							
100	+1	−2	0	+3	+2	−2	0	0
200	−1	−1	0	−1	+1	−3	0	−2
300	−1	−2	+1	−1	0	−2	−1	−1
400	−1	0	+1	0	0	−5[1]	−1	−3
500	−2	−1	0	0	+1	0	0	0
600	−1	−1	0	+1	0	0	+2	+2
700	−1	−1	0	0	−2	−1	+1	0
800	−1	0	+1	0	−1	0	0	−1
900	0	0	0	0	0	0	+2	+2
1000	+2	+2	0	+1	0	−1	−1	+1
$v_0 =$	1·0000	1·0317	1·0672	1·0939	1·1365	1·1416	1·2262	1·4152
$\alpha =$	0·09007	0·09007	0·09007	0·09007	0·09007	0·0964	0·0995	0·0998
K(Atm.) $=$	601	488	388·5	296	219·7	159·4	62·0	58·8
990·7 t = −1089·9	604·2	488·4	387·7	299·2	219·9	—	—	—

Die weitere Prüfung dieser Gleichung hat auf meine Veranlassung Herr Dr.-Ing. Hugo Carl ausgeführt und an sämtlichen von Amagat bis 3000 Atm. und von Bridgman bis 12000 Atm. mitgeteilten Daten bestätigt gefunden, so dass sie als allgemeine Kompressionsgleichung stark verdichteter Stoffe erwiesen ist. Vermutlich wird sie auch für den festen Zustand gelten, doch scheinen hier keine für die Prüfung geeigneten Experimentaldaten vorzuliegen. Die von Dr. Carl verglichenen Daten beziehen sich auf sechs Alkohole, ferner auf Äther, Aceton, Äthyl-chlorid, -bromid und -jodid, Schwefelkohlenstoff und Phosphortrichlorid. Die Abweichungen von Rechnung und Befund steigen bei Amagat im allgemeinen nicht über zwei Einheiten

[1] Die Differenzreihen der Volumina ergeben an dieser Stelle:

$p =$	200	250	300	350	400	450	500
$v =$	1·254	1·110	0·983	0·870	0·770	0·675	0·583
$\Delta_1 =$	144	127	113	100	95	92	
$\Delta_2 =$		17	14	13	5	3	

Werden die Volumenwerte für $p = 400$ und 450 Atm. um je 3 Einheiten niedriger, also zu 0·767 und 0·672 angenommen, so werden $\Delta(v_{\text{ber.}} - v_{\text{gef.}})$ für beide Stellen — 2 und Δ_2 wird dann 17, 14, 10, 8, 6, also regelmässig.

Kohlensäure.

t	0°	198°
p_0	1	950
Atm.	(v ber. — v gef.) · 10⁴	
100	+ 6	—
200	+ 6	—
300	+ 2	—
400	— 1	+ 46·1
500	0	+ 1
600	0	— 13
700	— 1	— 3
800	0	+ 1
900	— 1	0
1000	0	—
αv_0	0·0195	0·05786
K	+ 58·7	— 379

Wasserstoff.

t	0°	47°
p_0	2800	2800
Atm.	(v ber. — v gef.) · 10⁴	
1000	+ 130	—
1200	+ 30	+ 225
1400	+ 4	+ 32
1500	0	+ 16
1600	— 1	+ 6·5
1800	— 2	0
2000	0	— 1
2200	+ 1	+ 0
2500	0	0
2700	— 1	— 1
αv_0	0·000315	0·000338
K	— 878·8	— 937·2

der vierten Stelle, bei den erheblich unsicheren Daten von Bridgman gehen sie weiter. Die Abweichungen liegen aber überall unterhalb der Versuchsfehlergrenze. Grössere Fehler waren immer, durch Vergleich der Differenzreihen der Experimentaldaten, auf Unregelmässigkeiten der letzteren zurückzuführen. Herr Dr. Carl wird seine Ergebnisse in einer folgenden Abhandlung mitteilen.

In der ersten Arbeit (I, S. 20) war versucht worden, die Druckabhängigkeit von b aus der Hauptzustandsgleichung, die für die Darstellung der kritischen Isotherme der Kohlensäure oberhalb p_k angenommen wurde, mittels des von Tammann[1]) gegebenen Kompressionsgesetzes für die Flüssigkeiten bei Drucken über 1000 Atm. abzuleiten. Bei der weiteren Verfolgung dieses Gedankens ergaben sich Zweifel, ob dieses Kompressionsgesetz tatsächlich die richtige Form der Druckabhängigkeit der Flüssigkeiten darstellt und so wurde die oben gegebene neue Kompressionsgleichung gefunden. Es sind somit nunmehr von der einen Seite her die Zustandsgleichung der Gasphase bis etwa herab zu v_k und von der andern Seite her die Zustandsgleichung der flüssigen oder gasförmig stark verdichteten Phase etwa unterhalb $^1/_2\, v_k$ durch besondere Gleichungen darstellbar. Die Gleichungen sind im ersteren Falle aus kinetischen Überlegungen, im zweiten Falle aus der Natur des Verdichtungszustandes abgeleitet. Van der Waals[2]) hat zuerst den Gedanken verfolgt, die Variabilität

[1]) Loc. cit.

[2]) Vgl. Kuenen II, S. 364.

von b in seiner Gleichung darzustellen, indem er die Zustandsgleichung des Moleküls in die allgemeine Zustandsgleichung einführte. Ob es in diesem Sinne gelingen wird, durch Einführung der neuen Kompressionsgleichung für b in die mittlere Zustandsgleichung die Zwischenzustände zwischen den oben gegebenen Grenzen zu fassen und so eine, wenn auch weniger einfache, so doch alle Zustandsbedingungen umfassende Hauptzustandsgleichung aufzustellen, muss noch weiter geprüft werden. Von vornherein ist, wie Nernst[1]) mit Recht hervorgehoben hat, auch eine Druckabhängigkeit der Konstanten a und c möglich und in Rücksicht zu ziehen.

[1]) Theor. Chemie VIII, S. 259.

Röntgenspektroskopische Untersuchungen an organischen Verbindungen. I.

Von

K. Becker und W. Jancke.

(Eingegangen am 30. 8. 21.)

Einleitung.

Die Lauesche Entdeckung[1]), dass die Kristalle Beugungsgitter für Röntgenstrahlen sind und an diesen Interferenzerscheinungen hervorrufen, führte zu einer neuen Methode der Erforschung des kristallinfesten Aggregatzustandes und einer Bestätigung der alten Theorie, nach der der wesentliche Unterschied zwischen einem Kristall und dem amorph-festen Körper darin besteht, dass in dem ersteren die Bausteine zu einem regelmässigen Raumgitter angeordnet sind. Die daran anschliessenden Arbeiten brachten neues Tatsachenmaterial, sodass bis jetzt eine Anzahl genau bekannter Strukturen vorliegt.

Allerdings bezogen sich die Strukturbestimmungen auf die einfachsten Körperklassen, wie Elemente und Verbindungen von Salzcharakter, die dem Atom- oder Ionengittertypus[2]) angehören und bei denen sich die Verhältnisse insofern vereinfachen, als im Raumverband jedem Atom oder Ion nur eine Art von Bindung zukommt, so dass eine Abgrenzung eines Moleküls im Raumgitter nicht mehr möglich ist und der Molekülbegriff seine Bedeutung verloren hat. Dass die Entfernung zweier Atome in einem Kristallgitter durch die zwischen ihnen wirkenden Kräfte, d. i. durch die chemischen Affinitäten bedingt ist, wurde schon vor Durchführung der Kristallanalyse mit Hilfe der Röntgenstrahlen von Nernst und Lindemann[3]) geäussert.

---

1) Friedrich, Knipping und Laue, Ann. d. Physik **41**, 971 (1913).

2) Reis, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 412 (1920; Zeitschr. f. Physik **1**, 204 (1920).

3) Preuss. Akad. Ber. 1921; Nernst, Göttinger Vorträge 1914.

Andere Verhältnisse müssen in einem Kristallgitter von homeopolarem Charakter vorliegen, denn es sprechen viele chemische, physikalische und kristallographische Gesichtspunkte[1]) dafür, dass in Verbindungen ohne Salzcharakter das Molekül in seiner Eigenart in den Kristall eingeht. Es müssen in einem solchen Molekülgitter zwei Arten von Bindungen auftreten: Die starken intramolekularen Bindungen, die sich in kleinen Atomabständen äussern, und die schwachen extramolekularen, die den Nebenvalenzen entsprechen und die grösseren Atomabstände bedingen.

Zur Strukturbestimmung von Kristallgittern mit Hilfe von Röntgenstrahlen stehen drei Verfahren zur Verfügung. Alle 3 basieren auf dem Prinzip der scheinbaren Spiegelung eines Röntgenstrahles an der Netzebene eines Kristalles. Dieser Vorgang wird durch die für die ganze Röntgenoptik fundamentale Formel

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{n\lambda}{2d}$$

beherrscht, in welcher λ die Wellenlänge des Strahles, d den Abstand identischer Netzebenen, d. h. die Gitterkonstante und ϑ den Beugungswinkel, welcher dem doppelten Gleitwinkel (Spiegelungswinkel) $\frac{\vartheta}{2}$ gleich ist, bedeutet. n ist die Ordnungszahl des Interferenzvorganges. Analog der übrigen Wellenoptik findet dann eine Interferenz statt, wenn der Gangunterschied zweier Wellen gleich deren Wellenlänge oder einem einfachen ganzen Vielfachen davon ist. Weiter ergibt sich aber ein wichtiger Unterschied zwischen der Röntgen- und der übrigen Optik, der auch in dieser Formel zum Ausdruck kommt. Die drei Grössen λ, d und $\frac{\vartheta}{2}$ stehen in einem eindeutigen festen Verhältnis, so dass, wenn zwei gegeben sind, auch die dritte festgelegt ist, d. h. aber, dass eine Netzebenenschar, die durch ihre Gitterkonstante definiert ist, einen monochromatischen Röntgenstrahl nur unter einem ganz bestimmten Gleitwinkel reflektieren kann. Dieser Unterschied vor der allgemeinen Optik ist durch die Dreidimensionalität des Beugungsgitters bedingt[2]).

Das älteste Verfahren ist das von Friedrich, Knipping und v. Laue[3]). Man lässt weisses Röntgenlicht auf einen in dem Strahlengang goniometrisch eingestellten Kristall fallen. Da das weisse Rönt-

---

[1]) Groth, Ber. **47**, 2063 (1914); Reis, loc. cit.; Willstätter, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 331 (1919).

[2]) Die allgemeine Ableitung s. Laue, Enz. math. Wiss. V, **3**, 359 (1915).

[3]) Loc. cit.

genlicht ein kontinuierliches Spektrum bildet, ist die Wellenlänge die Variable. Die quantitative Auswertung solcher Interferenzmuster ist schwierig, da man mit zwei Unbekannten, der Wellenlänge und dem Gitterabstand zu rechnen hat.

Ein zweites Verfahren ist von W. H. u. W. L. Bragg[1]) angegeben. Auch hier wendet man einen einzelnen, in das Strahlenbündel einzentrierten Kristall an, aber monochromatisches Röntgenlicht. Um die Kristallfläche mit den Indizes der Netzebenenschar, an welcher man den Strahl spiegeln lassen will und die durch ihren Gitterabstand festgelegt ist, in dem zu der Wellenlänge des monochromatischen Strahles gehörigen Gleitwinkel zu bringen, dreht man den Kristall während der Aufnahme. Die Deutung der Interferenzen ist hier sehr einfach, da nur Netzebenenscharen reflektieren, von welchen die kristallographischen Indizes bekannt sind.

Beide genannten Methoden setzen gut ausgebildete Kristalle und kristallographische Messungen voraus. Eine Kombination beider Verfahren wurde von Seemann[2]) und von Schiebold[3]), eine Modifikation des Laue-Verfahrens von Gross[4]) durchgeführt.

Die allgemeinste Methode endlich ist die von Debye u. Scherrer[5]). Ein monochromatisches Strahlenbündel fällt auf ein zu einem Stäbchen gepresstes, oder in einer Kollodiumhülle befindliches Kristallpulver. Da bei einem solchen Pulver die Netzebenen in allen möglichen Orientierungen liegen, beschreiben die reflektierten Strahlen Kegelmäntel, deren Öffnungswinkel gleich dem vierfachen Gleitwinkel des Strahles an der reflektierenden Netzebene ist. Bei einfachen Strukturen ist deren Anzahl etwa 10—12.

Da die Wellenlänge bekannt und der Gleitwinkel aus dem Röntgenogramm messbar ist, ist der Gitterabstand jeder einzelnen Netzebene ohne weiteres gegeben. Es lässt sich nun jedem beliebigen Kristallgitter eine homogene quadratische Funktion der h_1, h_2, h_3 (Indizes der reflektierenden Netzebenen) zuordnen, welche

---

1) Proc. Roy. Soc. **88**, 428 (1914); Zeitschr. f. anorg. Chemie **90**, 153 f. (1915).

2) Physik. Zeitschr. **20**, 169 (1919); vgl. auch Cannac, Ann. phys. **15**, 153 (1921).

3) Verh. d. sächs. Akad. d. Wiss. **36**, 65 (1918).

4) Zentralbl. f. Min., Geol. u. Paleont. 52 (1920).

5) Physik. Zeitschr. **17**, 277 (1916), **18**, 291 (1917). Vergl. auch Byl und Kolkmeyer, Proc. Akad. van Wet. **21**, 405, 494 (1918). Modifiziert von Seemann-Bohlin: Seemann, Ann. d. Physik **53**, 467 (1917); Bohlin, Ann. d. Physik **61**, 421 (1920); Etwa gleichzeitig mit Debye u. Scherrer hat A. W. Hull, Physik. Rev. (II) **9**, 84 (1917); **10**, 66 (1917) eine fast identische Methode angegeben.

alle Fragen der Röntgenstrahleninterferenzen an diesem Gitter beherrscht[1]).

Für den allgemeinsten Fall des triklinen Kristallgitters lautet diese Funktion

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 - 2\, k_{12} h_1 h_2 - 2\, k_{13} h_1 h_3 - 2\, k_{23} h_2 h_3.$$

Die Koeffizienten k_{11}, k_{22}, k_{33} sind die Quadrate der reziproken Netzebenenabstände der Grundflächen 100, 010, 001 in relativen Einheiten. Man erhält die absoluten Werte der Netzebenenabstände aus dem Quotienten der Wellenlänge und der Quadratwurzel aus diesem Koeffizienten. k_{12}, k_{13}, k_{23} sind die skalaren Produkte dieser drei reziproken Vektoren und definieren die Winkel zwischen den entsprechenden Kristallflächen. Werden diese Winkel 90°, so werden die skalaren Produkte Null und das entsprechende Glied fällt weg. Ebenso vereinfacht sich die quadratische Form, wenn die Netzebenenabstände und damit die Koeffizienten in zwei oder drei Richtungen gleich werden. Man kann somit für jedes Kristallsystem eine solche quadratische Form aufstellen, welche allen gemessenen $\sin \frac{\vartheta}{2}$ Werten Genüge leisten muss. Rechenverfahren zum Aufsuchen derselben aus dem Röntgenogramm sind von Runge[2]) und Johnsen und Toeplitz[3]) ausgearbeitet, Die übrigen sechs quadratischen Formen sind:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 - 2\, k_{12} h_1 h_2 \text{ (monoklin)},$$

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 \text{ (rhombisch)},$$

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} (h_2^2 + h_3^2) \text{ (tetragonal)},$$

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} (h_2^2 + h_3^2 - h_2 h_3) \text{ (hexagonal)},$$

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) - 2\, k_{12} (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_1 h_3) \text{ (rhomboëd.)},$$

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \text{ (regulär)}.$$

---

[1]) Umgekehrt kann man in der Zahlentheorie eine quadratische Form einem Gitter zuordnen. Vgl. Sommerfeld und Furtwängler, Autogr. Vorl. von F. Klein 1896. Auch Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. Mathem. Ergänzgn., Kap. 3, 459 (1921).

[2]) Physik. Zeitschr. **18**, 509 (1917).

[3]) Physik. Zeitschr. **19**, 47 (1918).

Ein graphisches Auswertungsverfahren rührt von Hull[1]) her.

Steht einmal eine solche quadratische Form fest, so ist damit das Kristallsystem gegeben und eine weitere einfache Rechnung führt zu den absoluten Abmessungen der Kanten, sowie der Winkel zwischen den einzelnen Kanten des Elementarparallelepipeds[2]). Da als Röntgenperiode der Abstand gleich belasteter Netzebenenscharen zum Ausdruck kommt, ist dieses berechnete Elementarparallelepiped mindestens der kleinste Raum der Nichtidendität, d. i. also der kleinste Teil des makroskopischen Kristalls, welcher bereits alle Symmetrieelemente[3]) desselben besitzen muss, da dieser ja nur aus lückenlos aneinandergereihten und parallel gestellten Elementarkörpern besteht.

Bilden die Eckpunkte des berechneten Elementarkörpers ein vollständiges System identischer Punkte, d. h. ist dieser tatsächlich der kleinste Raum der Nichtidentität, so nennt man ihn „einfach primitiv". Es können aber auch im Innern desselben noch identische Punkte vorkommen, dann ist das Volumen des Elementarkörpers ein n-faches der Nichtidentität. In diesem Fall ist der Elementarkörper „n-fach primitiv". Die geometrische Betrachtung zeigt, dass der Elementarkörper höchstens 4-fach primitiv sein kann, denn nur in den Flächen- und Raummitten können noch Punkte sein, welche um sich dieselbe Anordnung haben, wie die Eckpunkte[4]). Im ganzen lassen sich 14 nach Winkel und Art der Punktverteilung verschiedene Elementarkörper (die 14 Bravais schen Raumgitterformen oder Translationsgruppen) voneinander unterscheiden. Es sind dies das trikline, das einfache und flächenzentrierte monokline, das einfache, basisflächenzentrierte, raumzentrierte und allseitigflächenzentrierte rhombische, das hexagonale, das rhomboëdrische, das einfache und raumzentrierte tetragonale, das einfache, flächenzentrierte und raumzentrierte kubische Elementarparallelepiped.

So viel folgt aus der Lage der Interferenzmaxima. Unter Zugrundelegung dreier einfacher Annahmen ist es dann weiter möglich, aus der Intensität der Maxima weitere Schlüsse zu ziehen. Diese drei Annahmen lauten[5]):

---

1) Physik. Rev. **17**, 549 (1921).

2) Debye und Scherrer, Physik. Zeitschr. **18**, 291 (1917).

3) Symmetrieeigenschaften sind geometrische Regelmässigkeiten und gesetzmässige Wiederholungen.

4) Niggli, Geom. Kristallographie d. Diskontinuums. 40, (1919); Lehrbuch der Mineralogie. 62, (1920).

5) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 476 (1914). Siehe auch Marx, Handbuch der Radiol. V, 570 (1919).

1. das Beugungsvermögen ist proportional dem Atomgewicht;
2. die Intensitäten der an einem normalen Gitter reflektierten Strahlen verhalten sich in ihren Ordnungen wie

$$1 : 0{\cdot}2 : 0{\cdot}07 : 0{\cdot}03 : 0{\cdot}01.$$

3. benachbarte Atome beugen unabhängig voneinander.

Es seien zwei parallele Ebenen, von denen die eine nur mit A- und die andere nur mit B-Atomen besetzt ist, gegeben und zwar seien beide um einen Bruchteil $\frac{d}{n}$ der gemeinsamen Gitterkonstante d gegeneinander verschoben. Die beiden von A und B abgebeugten Wellenzüge haben dann eine Phasendifferenz. Die resultierende Amplitude ist nicht nur eine Funktion der Atomgewichte von A und B, sondern auch eine Funktion von n. Da die Intensität proportional dem Quadrat der Amplitude ist[1], ist es möglich, für eine angenommene Struktur die Intensitäten der einzelnen Ordnungen für jede Netzebene zu berechnen, d. h. den Strukturfaktor zu bilden. Der Vergleich der gemessenen mit den berechneten Intensitäten gibt dann eine Gewähr für die Richtigkeit der angenommenen Atomordnung im Gitter.

Bei komplizierten Strukturen wird eine quantitative Auswertung der Debye-Scherrer-Röntgenogramme allerdings sehr vieldeutig, besonders wenn eine niedere Symmetrie vorliegt und keinerlei Anhaltspunkte durch kristallographische Messungen gegeben sind. Für rein qualitative Vergleiche ist dann die Laue-Methode vorzuziehen, da hier schon rein qualitativ im Röntgenbild Symmetrieunterschiede zum Ausdruck kommen. Solche Vergleiche haben in grosser Anzahl Jäger[2] und Rinne[3] durchgeführt.

Um nun auch eine quantitative Auswertung der Röntgenogramme bei komplizierteren Strukturen zu ermöglichen, musste das Debye-Scherrer-Verfahren etwas modifiziert werden. Es hatte sich gezeigt[4], dass bei einer Orientierung der Kriställchen nach einer Richtung, die senkrecht zum einfallenden Strahlenbündel steht, die reflektierten Strahlen, infolge der durch die Orientierung bevorzugten Lage der Netzebene, nicht mehr einen ganzen Kegelmantel beschreiben, sondern dass dieser allgemein zu vier Er-

---

[1] Vegard, Phil. Mag. **32**, 65 (1916).

[2] Proc. Akad. van Wet. 1914—1916.

[3] Sitzungsber. d. sächs. Akad. d. Wiss. **67**, 304 (1915).

[4] Herzog, Janke, Polanyi, Zeitschr. f. Physik **3**, 343 (1920); Scherrer, Anhang zu Zsigmondy: Kolloidchemie, III. Aufl., 1920; vgl. auch Polanyi, Naturwiss. **9**, 337 (1921); Dozier, Physik. Rev. **17**, 519 (1921).

zeugenden aufgelöst wird. Die Ursache liegt darin, dass jede schief zum Primärstrahl liegende Netzebene dann nur viermal in jene Lage kommt, in welche der einfallende Strahl unter dem Gleitwinkel auffällt. Der Interferenzkreis, der durch den Schnitt des Kegels mit der photographischen Platte (bzw. Kurven 4. Ordnung beim Schnitt des Kegels mit dem zylindrischen Film) zustande kommt, löst sich zu einem Vierpunktsystem auf. Stehen die Netzebenen parallel zur Orientierungsachse, d. h. senkrecht zum Primärstrahl, so entstehen nur zwei Punkte aus der Horizontalachse der Platte, da dann die reflektierenden Netzebenen nur zweimal unter dem durch die verwendete Wellenlänge bedingten Gleitwinkel auftritt. Diese Methode ist gewissermassen eine Kombination des Braggschen und des Debye-Scherrerschen Verfahrens, da man denselben Effekt erzielen würde, wenn man einen einzelnen Kristall in der Debye-Scherrer-Kamera um eine, zum Strahlengang senkrechte Achse dreht.

Die Vorteile, die solche zu Punkten aufgelösten Debye-Scherrer-Röntgenogramme für die Auswertung bieten, liegen einmal darin, dass sich aus der gegenseitigen Lage der Interferenzpunkte die gegenseitige Stellung der Netzebenen ablesen und berechnen lässt. Ferner wird auch die Intensität, die sich früher auf einem ganzen Kreis verteilte, auf einen Bruchteil desselben konzentriert, sodass die Kontrastwirkung im Röntgenogramm gesteigert wird und unter Umständen Maxima, die beim Ringdiagramm dem Auge nicht mehr sichtbar sind, deutlich auftreten.

Von den Möglichkeiten, eine Ordnung der Kriställchen in der angegebenen Art zu erzielen[1], ist die einfachste und von uns bis jetzt am meisten angewandte, das hydraulische Pressen einer Pastille aus dem Kristallpulver. Die Orientierung in der Pastille ist dann so, dass die bevorzugte Richtung von deren Mittelpunkt aus nach allen Richtungen verläuft. Allerdings ist die Ordnung keine ideale. Dies kommt im Röntgenbild dadurch zum Ausdruck, dass sich die Kreise statt zu Punkten, nur zu mehr oder minder langen Kreissektoren auflösen.

Wie weit in den bisher untersuchten Verbindungen ein solcher Orientierungseffekt bei einem Druck von etwa 4—5000 Atm. stattfindet, mag Tabelle 1 zeigen.

Ausser diesem Orientierungseffekt tritt durch Druck noch eine zweite Erscheinung ein. Es ist dies eine Deformation des Raum-

[1] Becker, Herzog, Janke, Polanyi, Zeitschr. f. Physik. **5**, 61 (1921); vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chemie, Herzog u. Janke **34**, 385 (1921).

Tabelle 1.

Es bedeutet: *sst* = sehr stark, *st* = stark, *s* = schwach, *ss* = sehr schwach und *k* = keine Orientierung.

Verbindung	Orientierungseffekt	Verbindung	Orientierungseffekt
Indigo	*sst*	*Li*-Formiat	*s*
Hydrochinon	*ss*	„ -Propionat	*sst*
Chinon	*k*	„ -Valerat	*sst*
Anthrachinon	*ss*	„ -Heptylat	*sst*
Anthracen	*s*	„ -Nonylat	*sst*
Naphthalin	*s*	„ -Undecylat	*sst*
Phenanthren	*ss*	„ -Acetat	*k*
Resorcin	*k*	„ -Butyrat	*sst*
Phthalsäureanhydrid	*s*	„ -Caprylat	*sst*
Phthalsäure	*s*	„ -Laurinat	*s*
Zimtsäure	*st*	Laurinsäure	*s*
Hydrozimtsäure	*k*	Stearinsäure	*sst*
Azobenzol	*k*	*Li*-Isobutyrat	*sst*
Hydrazobenzol	*s*	„ -Isovalerat	*st*
Azoxybenzol	*ss*	„ -Trimethylacetat	*k*
Flavanthron	*k*	„ -Crotonat	*sst*
Harnstoff	*k*	„ -Undecylenat	*sst*
Bernsteinsäure	*st*	„ -Oleat	*sst*
Maleinsäure	*st*	Elaidinsäure	*sst*
Acetylendicarbonsäure	*st*	α-Monolaurin	*s*
Maleinsäureanhydrid	*k*	$\alpha\alpha'$-Distearin	*sst*
Weinsäuren (*d, l, i, m*)	*k*	α-Palmito $\beta\alpha'$-dilaurin	*s*
Pentaerythrit	*st*	Tripalmitin	*s*
Fumarsäure	*k*	Maltose	*k*
Malonsäure	*k*	Laktose	*k*
Glutarsäure	*st*	Zellobiose	*k*
Sebacinsäure	*s*	Zelloisobiose	*k*

gitters, wenn auch nicht in dem Ausmasse, wie es Debye und Scherrer[1]) an der 111 Ebene beim Graphit beobachtet haben. Da wir die Messgenauigkeit der kleinsten Gleitwinkel bis etwa 4° mit 4 bis 5%, der grösseren mit etwa 2—3% veranschlagen, ein Vergleich der $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte bei ungepresster und gepresster Substanz aber Differenzen bis 6% an einzelnen Linien zeigt, ist man zur Annahme

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 291 (1917).

einer geringen Kompression des Raumgitters gezwungen (die wohl auf Kosten der schwachen extramolekularen Bindungen geschieht). Diese Deformation ist nicht bleibend. Wird die gepresste Pastille wieder fein gepulvert, so geht sie zurück.

Um Röntgenogramme von Verbindungen, welche nur eine sehr schwache oder gar keine Orientierung zeigen, auswerten zu können, ist die Kenntnis kristallographischer Messungen erforderlich und die Auswertung muss sich an diese Angaben anlehnen. Sie ist dann eindeutig, wenn die kristallographischen Daten richtig sind. Für Verbindungen, die eine gute Orientierung ergeben, von welchen aber keinerlei oder nur ungenügende kristallographische Messungen vorliegen, ergibt sich die Auswertung aus der Kenntnis der Lage der reflektierenden Netzebenen mit grösserer Sicherheit, und diese ist desto grösser, je höher die Kristallsymmetrie ist. Für monokline und besonders für trikline Symmetrie wird ohne andere Anhaltspunkte aber auch hier die Auswertung vieldeutig.

Die Festlegung der Atomanordnung, mit anderen Worten die Bildung eines Strukturfaktors, wird nur in seltenen Fällen möglich sein, da sich die Linien höherer Ordnung als Kombinationslinien erweisen und sich einem Interferenzmaximum eine ganze Anzahl Indizestriplets zuordnen lässt. Eine Diskussion des Intensitätsverhältnisses der einzelnen Ordnungen der Maxima von ein und derselben Netzebenenschar wird dann hinfällig.

Gegenüber den goniometrischen Messungen liefert bei komplizierten Strukturen die Röntgenstrahlanalyse also nur ein Argument mehr in den absoluten Dimensionen des Elementarkörpers. Aus dem Volumen des Elementarkörpers ergibt sich dann die Anzahl der Moleküle in ihm.

Wir haben diesen aus dem Röntgenbild festgelegten Elementarkörper als mindestens den kleinsten Raum der Nichtintensität angesprochen. Es müssen also alle Symmetrieelemente des Kristalls in ihm enthalten sein. Wenn man die drei Symmetrieelemente — das Symmetriezentrum, die Symmetrieachse und die Symmetrieebene — unter der Annahme einer nur 2-, 3-, 4- und 6-Zähligkeit[1]) der Achsen kombiniert, erhält man 32 Möglichkeiten, die durch die 32 makroskopisch unterscheidbaren Kristallklassen realisiert sind. Diese 32 Symmetrieklassen lassen sich auf 7 bzw. 6 Koordinatensysteme beziehen.

[1]) Eine n-zählige Achse liefert bei einer Drehung um $\frac{360^\circ}{n}$ wieder dieselbe Lage der Flächen im Raume, wie vor der Drehung. Eine solche Operation nennt man Deckoperation.

Es sind diese das trikline, monokline, rhombische, trigonale, tetragonale, hexagonale und reguläre Achsenkreuz, bzw. die diesem Achsenkreuz zugehörigen Kristallsysteme. (Das trigonale System kann man auch auf das hexagonale Achsenkreuz beziehen, nur ist der so berechnete Elementarkörper dann dreifach primitiv. Die Anzahl der Koordinatensysteme vereinfacht sich in diesem Falle auf 6.) Teilt man die Symmetrieachsen in Drehungs- und Schraubungsachsen, die Symmetrieebenen in Spiegel- und Gleitspiegelebenen ein, so lassen sich 230 in bezug auf Symmetrieeigenschaften untereinander verschiedene Raumgruppen kombinieren.

Kompliziertere Strukturen lassen sich auf Grund des Debye-Scherrerschen Röntgenogramms durch die quadratische Form unmittelbar nur auf eines der 6 Kristallsysteme festlegen. Ist die Unterabteilung, das ist eine der 32 Kristallklassen, durch kristallographische Messungen bekannt, so ist es unter Umständen, besonders aber leicht bei regulärer Symmetrie möglich, mit Hilfe zu diesem Zweck von Niggli[1]) angegebenen Bestimmungstabellen auch die Raumgruppe anzugeben.

Davon abgesehen bieten diese Bestimmungstabellen noch einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der rechnerischen Auswertung, die, wie erwähnt, nicht immer eindeutig ist. Die Tabellen geben die Zähligkeit von Punkten in allgemeinster Lage in bezug auf das Elementarparallelepiped an. Ist die Zähligkeit n, so bedeutet dies, dass ein beliebiger Punkt des Epipeds durch die Operationen[2]) der Symmetrieelemente seiner Raumgruppe in $n-1$ neue Punktlagen übergeführt wird. Diese n-Punktlagen sind untereinander natürlich gleichwertig.

Endlich ist noch die Schönfliesssche[3]) Definition des Fundamentalbereichs einzuführen, dass der Fundamentalbereich der grösste Bereich des Elementarkörpers ist, welcher kein Symmetrieelement enthält und durch alle Deckoperationen seines Systems in Lagen übergeführt wird, die sich lückenlos zu dem Elementarkörper zusammenschliessen, ohne an einer Stelle überzugreifen; somit ist die Anzahl der Fundamentalbereiche in einem Elementarparallelepiped gleich der allgemeinsten Zähligkeit von Punktlagen in diesen.

---

[1]) Loc. cit.; vgl. auch Physik. Zeitschr. **19**, 125 (1918).

[2]) Einfache Operationen sind Parallelverschiebungen (um den Identitätsabstand), Drehungen (um $\frac{360^\circ}{n}$ an einer n-zähligen Symmetrieachse) und Spiegelungen (an einer Symmetrieebene).

[3]) Zeitschr. f. Krist. **54**, 545 (1915).

Damit ist die Anzahl der Fundamentalbereiche für jede Raumgruppe, und in weiteren Grenzen auch für jede Symmetrieklasse geometrisch eindeutig festgelegt. Die Molekülzahl und die Anzahl der Fundamentalbereiche im Elementarkörper dürfen somit in keinem willkürlichen Verhältnis stehen. „Der Molekülbereich ist entweder mit dem Fundamentalbereich identisch oder ein ganzes Vielfaches davon. Der Elementarkörper ist entweder dem Molekülbereich identisch oder ein ganzes Vielfaches davon“[1]. Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper ist also durch eine Beziehung gebunden, welche sich aus der Kristallsymmetrie und der molekularen Eigensymmetrie ergibt.

Versuche und Auswertung.

Nach der im vorstehenden angegebenen Methode wurden eine Anzahl aromatischer und alliphatischer Verbindungen untersucht. Bis auf den Indigo und die Acetylendikarbonsäure, welche eine eindeutige Auswertung durch eine gute Orientierung durch Druck ermöglichen, liegen genaue kristallographische Messungen vor. Es soll an drei Beispielen: Indigo, Bernsteinsäure und Harnstoff das Schema der vollständigen Auswertung gezeigt werden. Bei den übrigen Stoffen sind nur die Endresultate angegeben.

1. Indigo (Tabelle 1). $M = 262{\cdot}2$.

An kristallographischen Messungen[2] liegt nur eine sehr alte, als nicht einwandfrei bezeichnete Angabe vor, nach welcher Indigo rhombisch mit einem Achsenverhältnis von

$$a : b : c = 0{\cdot}788 : 1 : 0{\cdot}726$$

kristallisieren soll.

Die quantitative Auswertung des sehr gut orientierten Röntgenogramms ergab folgende quadratische Form (an gepresster Substanz):

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0084 (h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0172\, l^2 \text{ (hexagonal)}^{3)}.$$

[1] Reis, Zeitschr. f. Physik **1**, 212 (1920).

[2] Alle kristallographischen Angaben sind entnommen aus Groth, Chemische Kristallographie, die Dichten, soweit sie nicht selbst bestimmt wurden, aus Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.

[3] Haben wir aus dem Röntgenogramm eine hexagonale quadratische Form aufgestellt und liegen keinerlei weitere Anhaltspunkte durch kristallographische Messungen vor, so muss es unentschieden bleiben, ob der berechnete Elementarkörper das einfach primitive Prisma der hexagonalen oder das dreifach primitive Prisma der rhomboedrischen Translationsgruppe ist.

Daraus berechnen sich die Kanten des Elementarkörpers zu

$$\left.\begin{array}{l} a = b = 19{\cdot}55\ \text{Å}^{1)} \\ c = 11{\cdot}80\ \text{Å} \end{array}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}603.$$

Das Volumen $V = 3860\ \text{Å}^3$. Andererseits ist $V = \frac{n \cdot M}{d \cdot L}$, ($n$ die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper, M das Molekulargewicht, d die Dichte und L die Loschmidsche Zahl ($6{\cdot}1 \cdot 10^{23}$). Für $n = 12$ berechnet sich $d = 1{\cdot}335$, gefunden wurde (an gepresstem Indigo) $d = 1{\cdot}335$.

12 Indigomoleküle bilden also ein hexagonales Elementarparallelepiped mit einem Rhombus als Basis von der Kantenlänge 19·55 Å und einer Höhe von 11·80 Å.

An ungepresstem Indigo ergab sich als quadratische Form

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0078\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0162\, l^2.$$

Daraus folgt

$$\left.\begin{array}{l} a = b = 20{\cdot}20\ \text{Å} \\ c = 12{\cdot}15\ \text{Å} \end{array}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}596$$

$V = 4280\ \text{Å}^3$ und daraus berechnet $d = 1{\cdot}205$.

Ein Druck von etwa 4000—5000 Atm. bedingt also eine Volumdilatation von 9·8%. Die Basiskante verkleinert sich dabei um 3·2%, die Höhe um 2·9%.

Es mag hier noch auf einen interessanten Punkt hingewiesen werden. Ähnlich wie bei dem Graphit nach Debye und Scherrer tritt auch hier durch das Stäbchenpressen schon eine Deformation des Raumgitters ein. Dass das Pulver durch eine Kapillare hindurchgepresst wird, führt zu einer Verkleinerung des Netzebenenabstandes jener Netzebenen, die senkrecht zur Druckrichtung liegen, während die Druckwirkung auf die Netzebenen parallel der Druckrichtung ohne Einfluss ist. Im Röntgenogramm macht sich dieser Effekt durch eine ellipsenartige Verzerrung des Kreises bemerkbar. War dieser Kreis eine Doppellinie, deren reflektierende Netzebenenscharen ungleich deformiert werden, so entsteht eine Überschneidung einer Ellipse und eines Kreises, bzw. zweier Ellipsen.

---

[1]) Å bedeutet Angström-Einheiten. $1\ \text{Å} = 10^{-8}$ cm, $1\ \text{Å}^3 = 10^{-24}$ ccm.

2. **Harnstoff**, ungepresst (Tabelle 2). $M = 60$.

Goniometrisch gemessen: Tetragonal hemiedrisch, $d = 1{\cdot}355$

$$a : c = 1 : 0{\cdot}833.$$

Spaltbarkeit 010 vollkommen, 001 ziemlich vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0302\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}046\,l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = b = 8{\cdot}75\,\text{Å} \\ c = 7{\cdot}24\,\text{Å} \end{array}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}826$$

$V = 554\,\text{Å}^3$. Für $n = 8$ (Moleküle): $d = 1{\cdot}422$.

3. **Bernsteinsäure** (Tabelle 3). $M = 118{\cdot}1$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin holoedrisch, $d = 1{\cdot}555$

$$a : b : c = 0{\cdot}5688 : 1 : 0{\cdot}6195,\ \beta = 91^\circ 2'$$ [1]).

Spaltbarkeit 001 vollkommen, 111 ziemlich vollkommen.

Berechnet (ungepresst):

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}032\,h^2 + 0{\cdot}0736\,k^2 + 0{\cdot}092\,l^2 - 0{\cdot}0128\,kl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 5{\cdot}11\,\text{Å} \\ b = 8{\cdot}65\,\text{Å} \\ c = 5{\cdot}71\,\text{Å} \\ \beta = 94{\cdot}48^\circ \end{array}\right\} a : b : c = 0{\cdot}592 : 1 : 0{\cdot}661$$

$V = 245{\cdot}3\,\text{Å}^3$. Für $n = 2$ (Moleküle): $d = 1{\cdot}576$.

Berechnet (gepresst):

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0356\,h^2 + 0{\cdot}083\,k^2 + 0{\cdot}096\,l^2 - 0{\cdot}0146\,kl$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 5{\cdot}00\,\text{Å} \\ b = 8{\cdot}20\,\text{Å} \\ c = 5{\cdot}40\,\text{Å} \\ \beta = 94{\cdot}70^\circ \end{array}\right\} a : b : c = 0{\cdot}610 : 1 : 0{\cdot}658$$

$V = 220\,\text{Å}^3$. Für $n = 2$ (Moleküle): $d = 1{\cdot}755$ (gemessen an der Pastille 1·74).

---

[1]) In den Berl. Ber. **47**, 2063 (1914) und in den „Elementen der chemischen und physikalischen Kristallographie“ 1921 gibt Groth als eine Neubestimmung folgende Elemente an: $a : b : c = 0{\cdot}5747 : 1 : 0{\cdot}8581$, $\beta = 133^\circ 37'$. Eine quadratische Form, die diesen Elementen Genüge leistet, liess sich nicht aufstellen.

Tabelle 1. Indigo.

$$\text{Gepresst: } 4\sin\frac{\vartheta}{2}^2 = 0{\cdot}0084\,(h^2+k^2-hk)+0{\cdot}0172\,l^2.$$

$$\text{Ungepresst: } 4\sin\frac{\vartheta}{2}^2 = 0{\cdot}0078\,(h^2+k^2-hk)+0{\cdot}0162\,l^2.$$

Gepresst					Ungepresst		
Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ [1] gemessen	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	hkl	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gemessen	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Diff. $\sin\frac{\vartheta}{2}$ gepr. $-\sin\frac{\vartheta}{2}$ ungepr.
ss^+	etwa 2·70	0·0471	0·0458	100	—	—	—
s^+	3·60	0·0641	0·0652	001	—	—	—
s^+	4·50	0·0781	0·0793 0·0800	110 101	—	—	—
sst^+	5·16	0·0899	0·0915	200	0·0884	0·0881	+1·7%
sst^+	5·88	0·102	0·103	111	0·0967	0·0988	+5·5%
s	6·70	0·118	0·122 0·114	210 201	—	—	—
sst^+	7·50	0·131	0·131	002	0·127	0·127	+3·5%
m	9·15	0·159	0·158 0·160	220 202	—	—	—
s	10·65	0·185	0·183	400	—	—	—
st^{++}	11·83	0·193	0·196 0·194	003 401	0·193	0·189 0·188	0%
st^{++}	12·36	0·214	0·210 0·211 0·212 0·217	321 312 113 203	0·207	0·205 0·203 0·202 0·210	+3·4%
sst^{++}	13·37	0·239	0·239 0·242	501 420	0·239	0·230 0·238	0%
s	14·47	0·250	0·251 0·253	421 223	—	—	—
m	15·85	0·273	0·269 0·274	403 114	0·271	0·260 0·266	+0·8%
s	16·91	0·291	0·290	214	—	—	—
m	18·21	0·313	0·317 0·313 0·310 0·311	440 423 224 314	—	—	—
s	19·17	0·328	0·325 0·329 0·328	441 324 005	—	—	—
m	20·22	0·346	0·343	442	—	—	—
s	20·85	0·356	0·357	424	—	—	—
s	21·87	0·373	0·374	443	—	—	—
ss	23·24	0·395	0·393	006	—	—	—
s	24·41	0·413	0·413	444	—	—	—

[1] Bezieht sich auf Kupferstrahlung.

Anmerkung zu den Tabellen 1, 2 und 3. Es bedeutet die erste Vertikalreihe die relative Intensität der Interferenzmaxima, die zweite die Gleitwinkel, die dritte den beobachteten und die vierte den gemessenen Sinus des Gleitwinkels in gepresster Substanz. Die fünfte Reihe bedeutet die Indizes der reflektierenden Netzebenen. Die sechste

Tabelle 2.

Harnstoff (ungepresst).

$$4 \sin \frac{\vartheta}{2}^2 = 0{\cdot}0302\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}046\,l^2.$$

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gemessen	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	hkl
ss	etwa 6·35	0·111	0·107	001
ss	etwa 7·90	0·137	0·139	101
s	9·17	0·159	0·164	111
m	10·17	0·177	0·177	200
sst	11·27	0·195	0·197	210
st	12·37	0·214	0·214	002
m	13·41	0·232	0·231	102
st	14·81	0·256	0·251	220
m	15·93	0·274	0·278 0·275 0·277	310 221 202
s	16·94	0·291	0·287 0·292	301 212
m	17·86	0·307	0·300	311
m	18·77	0·322	0·318 0·322	320 003
s	19·36	0·332	0·335 0·330	321 222
m	20·75	0·354	0·351 0·355 0·354	410 401 203
m	22·75	0·387	0·387 0·390 0·382	420 331 322
s	23·87	0·405	0·410	421
m	24·95	0·422	0·429 0·422 0·419 0·425	004 412 303 313
m	27·70	0·465	0·459 0·459 0·464	431 501 204
s	31·00	0·515	0·513 0·514	441 314
s	35·80	0·585	0·593 0·584	443 424
s	41·20	0·658	0·657	444

und siebente den Sinus des beobachteten und berechneten Gleitwinkels an ungepresster Substanz. Die achte Reihe die Zunahme des Sinus des Gleitwinkels an gepresster Substanz gegen die ungepresste. Die mit + bezeichneten Maxima weisen eine scharfe Auflösung des Kreises zu Kreissektoren, die mit ++ bezeichneten nur einen Unterschied in ihren Intensitätsverteilungen auf. Von den Aufnahmen an ungepresster Substanz sind hier nur die stärkeren Linien wiedergegeben, da hier die Intensität allgemein geringer ist und viele bei gepresster Substanz als schwach bezeichnete Linien nicht auftreten. *ss* = sehr schwach, *s* = schwach, *m* = mittel, *st* = stark, *sst* = sehr stark.

Tabelle 3.

Bernsteinsäure.

$$\text{Ungepresst: } 4\sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}032\,h^2 + 0{\cdot}0736\,k^2 + 0{\cdot}092\,l^2 - 0{\cdot}0128\,kl.$$

$$\text{Gepresst: } 4\sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0356\,h^2 + 0{\cdot}083\,k^2 + 0{\cdot}096\,l^2 - 0{\cdot}0146\,kl.$$

	Gepresst				Ungepresst		
Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gemessen	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	hkl	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gemessen	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Diff. $\sin\frac{\vartheta}{2}$ gepr. $-\sin\frac{\vartheta}{2}$ ungepr.
ss	etwa 5·20	0·0906	0·0955	100	—	—	—
ss	etwa 7·65	0·133	0·143	010	—	—	—
s^+	8·50	0·148	0·153	001	—	—	—
s^+	9·85	0·170	0·172	110	0·162	0·162	+4·9%
st^+	10·85	0·189	0·183	101	0·177	0·175	+6·8%
			0·187	200		0·179	
m^+	11·70	0·203	0·201	011	0·193	0·197	+5·1%
m^+	12·65	0·220	0·219	$01\bar{1}$	0·209	0·209	+5·2%
			0·223	111		0·214	
st^{++}	14·55	0·251	0·240	$11\bar{1}$	0·231	0·230	+8·7%
			0·245	201		0·236	
m^{++}	15·20	0·262	β-Linie	—	0·253	β-Linie	+3·6%
st^{++}	16·56	0·288	0·289	$21\bar{1}$	0·277	0·277	+4·0%
			0·288	020		0·272	
			0·301	120		0·282	
m	18·60	0·320	0·312	021	0·309	0·305	+3·6%
			0·310	002		0·307	
			0·322	301		0·309	
s	—	—	—	121	0·317	0·314	—
				102		0·317	
				012		0·320	
st^{++}	20·17	0·344	0·354	$12\bar{1}$	0·334	0·336	+3·0%
			0·334	113		0·332	
s	—	—	—	$01\bar{2}$	0·345	0·340	—
				202		0·351	
m	22·00	0·375	0·374	400	0·364	0·361	+3·0%
			0·367	212		0·368	
s	24·00	0·406	0·402	022	0·399	0·392	+1·7%
			0·418	302		0·403	
			0·404	122		0·400	

Die Volumenabnahme durch den Druck beträgt also 10·3%. Die Kanten des Elementarkörpers verkürzen sich in der *a*-Richtung um 2·2%, in der *b*-Richtung um 4·8% und in der *c*-Richtung um 5·4%. Der Winkel β erfährt eine Vergrösserung um 0·2%.

4. Hydrochinon[1]. $M = 110$.

Goniometrisch gemessen:

Stabile Modifikation, rhomboedrisch-holoedrisch, $d = 1{\cdot}33$

$$a = c = 1 : 0{\cdot}668, \; (\alpha = 107^\circ 48');$$

instabile Modifikation, monoklin-holoedrisch

$$a = b = c = 2{\cdot}605 : 1 : 1{\cdot}558, \; \beta = 107^\circ.$$

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0266\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}042\,l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 10{\cdot}92\,\text{Å} \\ c &= 7{\cdot}55\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}692$$

$V = 780\,\text{Å}^3$. Für $n = 6$ Moleküle ergibt sich $d = 1{\cdot}388$.

Bezieht man den Elementarkörper statt auf das dreifach primitive hexagonale Prisma, auf das einfach primitive Grundrhomboeder, so berechnet sich der Kantenwinkel $\alpha = 107^\circ$, die Rhomboederkante $r = 6{\cdot}70$ Å und das Volumen des Grundrhomboeders $V = 260\,\text{Å}^3$ mit 2 Molekülen.

5. Chinon. $M = 108$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}305$

$$a : b : c = 1{\cdot}710 : 1 : 1{\cdot}033, \; \beta = 101^\circ.$$

Spaltbarkeit $10\bar{1}$ sehr vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0186\,h^2 + 0{\cdot}051\,k^2 + 0{\cdot}058\,l^2 - 0{\cdot}0036\,hk \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 11{\cdot}40\,\text{Å} \\ b &= 6{\cdot}43\,\text{Å} \\ c &= 6{\cdot}85\,\text{Å} \\ \beta &= 93{\cdot}33^\circ \end{aligned}\right\} a : b : c = 1{\cdot}775 : 1 : 1{\cdot}065$$

$V = 502\,\text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}405$.

6. Anthrachinon. $M = 208$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch-holoedrisch $d = 1{\cdot}419$

$$a : b : c = 0{\cdot}8004 : 1 : 0{\cdot}1607.$$

Spaltbarkeit 100 und 001 unvollkommen.

---

[1] Wenn nichts weiter dazu bemerkt, beziehen sich die aus dem Röntgenogramm berechneten Zahlen auf gepresste Substanz.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0106\,h^2 + 0{\cdot}0164\,k^2 + 0{\cdot}3288\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 12{\cdot}05\ \text{Å} \\ b = 15{\cdot}05\ \text{Å} \\ c = \ \ 2{\cdot}69\ \text{Å} \end{array}\right\} \quad a:b:c = 0{\cdot}803:1:0{\cdot}178$$

$V = 487$ Å³. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}399$.

7. Anthracen. $M = 178$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}15$

$a:b:c = 1{\cdot}878:1:1{\cdot}422$, $\beta = 124°$.

Spaltbarkeit 001 vollkommen, 010 deutlich.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}028\,h^2 + 0{\cdot}0504\,k^2 + 0{\cdot}0667\,l^2 - 0{\cdot}0372\,hk \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 10{\cdot}55\ \text{Å} \\ b = \ \ 6{\cdot}00\ \text{Å} \\ c = \ \ 7{\cdot}93\ \text{Å} \\ \beta = 119{\cdot}80° \end{array}\right\} \quad a:b:c = 1{\cdot}760:1:1{\cdot}330$$

$V = 434$ Å³. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}335$.

8. Naphtalin. $M = 128$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}14$

$a:b:c = 1{\cdot}436:1:1{\cdot}377$, $\beta = 122°$.

Spaltbarkeit 001 vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0373\,h^2 + 0{\cdot}0468\,k^2 + 0{\cdot}069\,l^2 - 0{\cdot}037\,hk \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 8{\cdot}95\ \text{Å} \\ b = 5{\cdot}85\ \text{Å} \\ c = 7{\cdot}96\ \text{Å} \\ \beta = 116{\cdot}50° \end{array}\right\} \quad a:b:c = 1{\cdot}530:1:1{\cdot}365$$

$V = 372$ Å³. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}126$.

9. Phenanthren. $M = 178$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin, $d = 1{\cdot}17$

$a:b:c = 1{\cdot}4093:1:?$, $\sphericalangle = ?$.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0264\,h^2 + 0{\cdot}0454\,k^2 + 0{\cdot}0535\,l^2 - 0{\cdot}006\,hl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 9{\cdot}56\ \text{Å} \\ b &= 6{\cdot}72\ \text{Å} \\ c &= 7{\cdot}55\ \text{Å} \\ \gamma &= 92^\circ \end{aligned}\right\} a : b : c = 1{\cdot}422 : 1 : 1{\cdot}123$$

$V = 493$ Å³. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}183$.

10. Resorcin. $M = 110$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch-hemimorph, $d = 1{\cdot}27$

$a : b : c = 0{\cdot}9105 : 1 : 0{\cdot}5405.$

Spaltbarkeit 110 unvollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0364\,h^2 + 0{\cdot}0413\,k^2 + 0{\cdot}1328\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 7{\cdot}61\ \text{Å} \\ b &= 8{\cdot}07\ \text{Å} \\ c &= 4{\cdot}42\ \text{Å} \end{aligned}\right\} a : b : c = 0{\cdot}943 : 1 : 0{\cdot}548$$

$V = 273$ Å³. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}319$.

11. Phtalsäureanhydrid. $M = 148{\cdot}3$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch-hemiedrisch, $d = 1{\cdot}53$

$a : b : c = 0{\cdot}555 : 1 : 0{\cdot}417.$

Spaltbarkeit 110 vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0128\,h^2 + 0{\cdot}040\,k^2 + 0{\cdot}0697\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 7{\cdot}74\ \text{Å} \\ b &= 13{\cdot}66\ \text{Å} \\ c &= 5{\cdot}86\ \text{Å} \end{aligned}\right\} a : b : c = 0{\cdot}567 : 1 : 0{\cdot}429$$

$V = 621$ Å³. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}536$.

12. Phtalsäure. $M = 166$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}58$

$a : b : c = 1{\cdot}345 : 1 : 0{\cdot}708$, $\beta = 93^\circ 35'$.

Spaltbarkeit 212 deutlich, 001 und 011 weniger deutlich.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0276\,h^2 + 0{\cdot}0472\,k^2 + 0{\cdot}093\,l^2 - 0{\cdot}008\,hl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 9{\cdot}33\,\text{Å} \\ b = 7{\cdot}13\,\text{Å} \\ c = 5{\cdot}10\,\text{Å} \\ \beta = 94{\cdot}60^\circ \end{array}\right\} a:b:c = 1{\cdot}305:1:0{\cdot}716$$

$V = 357\,\text{Å}^3$. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}605$.

13. Zimtsäure (Trans.). $M = 148{\cdot}1$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}25$

$a:b:c = 0{\cdot}863:1:0{\cdot}314$, $\beta = 96^\circ 14'$.

Spaltbarkeit 010 sehr vollkommen, 011 weniger vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}012\,h^2 + 0{\cdot}018\,k^2 + 0{\cdot}134\,l^2 - 0{\cdot}0146\,kl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 11{\cdot}65\,\text{Å} \\ b = 14{\cdot}10\,\text{Å} \\ c = 4{\cdot}26\,\text{Å} \\ \beta = 98{\cdot}60^\circ \end{array}\right\} a:b:c = 0{\cdot}826:1:0{\cdot}301$$

$V = 690\,\text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}405$.

14. Hydrozimtsäure. $M = 150$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}142$

$a:b:c = 1{\cdot}605:1:0{\cdot}555$, $\beta = 101^\circ 13'$.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0152\,h^2 + 0{\cdot}0288\,k^2 + 0{\cdot}052\,l^2 - 0{\cdot}0132\,hl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 12{\cdot}90\,\text{Å} \\ b = 9{\cdot}20\,\text{Å} \\ c = 6{\cdot}98\,\text{Å} \\ \beta = 103{\cdot}60^\circ \end{array}\right\} a:b:c = 1{\cdot}848:1:0{\cdot}759$$

$V = 806\,\text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}230$.

15. Azobenzol. $M = 182{\cdot}2$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}26$

$a:b:c = 2{\cdot}108:1:1{\cdot}331$, $\beta = 114^\circ 26'$.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0191\,h^2 + 0{\cdot}0422\,k^2 + 0{\cdot}077\,l^2 - 0{\cdot}0248\,hk \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 12{\cdot}50\ \text{Å} \\ b = 5{\cdot}28\ \text{Å} \\ c = 8{\cdot}38\ \text{Å} \\ \beta = 116^\circ \end{array}\right\} a : b : c = 2{\cdot}370 : 1 : 1{\cdot}590$$

$V = 481$ Å³. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}235$.

16. Hydrazobenzol. $M = 184{\cdot}2$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch-holoedrisch, $d = 1{\cdot}158$

$a : b : c = 1{\cdot}250 : 1 : 0{\cdot}978$.

Spaltbarkeit 001 sehr vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0194\,h^2 + 0{\cdot}0244\,k^2 + 0{\cdot}0276\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 11{\cdot}10\ \text{Å} \\ b = 9{\cdot}93\ \text{Å} \\ c = 9{\cdot}33\ \text{Å} \end{array}\right\} a : b : c = 1{\cdot}120 : 1 : 0{\cdot}940$$

$V = 1030$ Å³. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}170$.

17. *Li*-Oxalat (ungepresst). $M = 102$.

Kristallographische Messungen liegen nicht vor. (Wasserfreie Oxalsäure ist rhombisch holoedrisch

$a : b : c = 0{\cdot}8301 : 1 : 0{\cdot}7678$.

Spaltbarkeit 100 vollkommen).

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}040\,h^2 + 0{\cdot}0552\,k^2 + 0{\cdot}064\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 6{\cdot}58\ \text{Å} \\ b = 7{\cdot}74\ \text{Å} \\ c = 6{\cdot}61\ \text{Å} \end{array}\right\} a : b : c = 0{\cdot}853 : 1 : 0{\cdot}790$$

$V = 312$ Å³. Für $n = 4$: $d = 2{\cdot}146$ (2·12 gef.).

18. Maleinsäure. $M = 116{\cdot}1$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-holoedrisch, $d = 1{\cdot}590$

$a : b : c = 0{\cdot}7686 : 1 : 0{\cdot}7015$, $\beta = 117^\circ 7'$.

Spaltbarkeit 001 vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet (ungepresste Substanz):

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0224\, h^2 + 0{\cdot}048\, k^2 + 0{\cdot}0578\, l^2 - 0{\cdot}046\, kl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 7{\cdot}85\,\text{Å} \\ b &= 10{\cdot}30\,\text{Å} \\ c &= 7{\cdot}15\,\text{Å} \\ \beta &= 116^\circ \end{aligned}\right\} \quad a:b:c = 0{\cdot}762:1:0{\cdot}694$$

$V = 520\,\text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}462$.

(Gepresste Substanz):

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0248\, h^2 + 0{\cdot}051\, k^2 + 0{\cdot}062\, l^2 - 0{\cdot}0546\, kl$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 7{\cdot}94\,\text{Å} \\ b &= 9{\cdot}82\,\text{Å} \\ c &= 7{\cdot}13\,\text{Å} \\ \beta &= 120{\cdot}15^\circ \end{aligned}\right\} \quad a:b:c = 0{\cdot}809:1:0{\cdot}726$$

$V = 480\,\text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}585$.

Die Volumenabnahme durch Pressen beträgt 7·7%. Die Kanten des Elementarkörpers erleiden dadurch eine Verkürzung in der *b*-Richtung um 4·8% und in der *c*-Richtung um 0·3%. In der *a*-Richtung dagegen eine Vergrösserung um 1·1%. Jedoch liegen die beiden letzten Werte innerhalb der Fehlergrenze. Der Winkel β erfährt ebenfalls eine Vergrösserung um 3·6%.

19. Bernsteinsäureanhydrid (ungepresst). $M = 100$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch, $d = 1{\cdot}104$

$$a:b:c = 0{\cdot}592:1:0{\cdot}462.$$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0252\, h^2 + 0{\cdot}060\, k^2 + 0{\cdot}1024\, l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 6{\cdot}32\,\text{Å} \\ b &= 9{\cdot}70\,\text{Å} \\ c &= 4{\cdot}83\,\text{Å} \end{aligned}\right\} \quad a:b:c = 0{\cdot}652:1:0{\cdot}468$$

$V = 294\,\text{Å}^3$. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}113$.

20. Maleinsäureanhydrid. $M = 98$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch, $d = 1{\cdot}50$

$$a:b:c = 0{\cdot}6408:1:0{\cdot}4807.$$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0183\,h^2 + 0{\cdot}0552\,k^2 + 0{\cdot}0686\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = 6{\cdot}58\,\text{Å} \\ b = 11{\cdot}43\,\text{Å} \\ c = 5{\cdot}90\,\text{Å} \end{array}\right\} a:b:c = 0{\cdot}576:1:0{\cdot}516$$

$V = 446\,\text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1{\cdot}440$.

21. D- und L-Weinsäure. $M = 150$.

Goniometrisch gemessen: Monoklin-hemimorph, $d = 1{\cdot}670$

$a:b:c = 1{\cdot}275:1:1{\cdot}025$, $\beta = 100^\circ 17'$.

Spaltbarkeit 100 vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}046\,h^2 + 0{\cdot}062\,k^2 + 0{\cdot}0688\,l^2 - 0{\cdot}024\,hk \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = 7{\cdot}38\,\text{Å} \\ b = 5{\cdot}90\,\text{Å} \\ c = 6{\cdot}37\,\text{Å} \\ \beta = 102^\circ \end{array}\right\} a:b:c = 1{\cdot}250:1:1{\cdot}080$$

$V = 272\,\text{Å}^3$. Für $n = 2$: $d = 1{\cdot}805$.

22. Pentaerythrit. $M = 136{\cdot}1$.

Goniometrisch gemessen: Tetragonal-hemimorph, $d = 1{\cdot}39$ (gepresst)

$a:c = 1:1{\cdot}0236$.

Spaltbarkeit 001 sehr vollkommen, 110 vollkommen, 110 ziemlich vollkommen.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0192\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}0216\,l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = b = 11{\cdot}13\,\text{Å} \\ c = 10{\cdot}51\,\text{Å} \end{array}\right\} a:c = 1:0{\cdot}945$$

$V = 1305\,\text{Å}^3$. Für $n = 8$: $d = 1{\cdot}371$.

23. α-Methylglygosid (ungepresst). $M = 196$.

Goniometrisch gemessen: Rhombisch-hemiemedrisch, $d = 1{\cdot}46$

$a:b:c = 0{\cdot}7672:1:0{\cdot}3596$.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0112\,h^2 + 0{\cdot}0204\,k^2 + 0{\cdot}0762\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{array}{r}a = 10\cdot80\ \text{Å}\\ b = 14\cdot60\ \text{Å}\\ c = 5\cdot61\ \text{Å}\end{array}\right\}\quad a:b:c = 0\cdot739:1:0\cdot385$$

$V = 881\ \text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1\cdot465$.

24. Acetylendikarbonsäure. $M = 114$.

Goniometrische Messungen liegen nicht vor. Das gut orientierte Röntgenogramm lässt auf niedere Symmetrie, entweder monoklin oder triklin, schliessen. Wegen der gleichen Charakteristik der Röntgenogramme der Maleinsäure und Acetylendikarbonsäure sei auch hier monokline Symmetrie zugrunde gelegt.

Aus dem Röntgenogramm berechnet:

$$4\sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0\cdot0296\,h^2 + 0\cdot0444\,k^2 + 0\cdot063\,l^2 - 0\cdot038\,kl \text{ (monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{r}a = 7\cdot88\ \text{Å}\\ b = 9\cdot04\ \text{Å}\\ c = 6\cdot62\ \text{Å}\\ \beta = 111\cdot10^0\end{array}\right\}\quad a:b:c = 0\cdot874:1:0\cdot734$$

$V = 439\ \text{Å}^3$. Für $n = 4$: $d = 1\cdot705$ (gef. 1·61).

Für die linearen Abmessungen beträgt der Fehler $\pm 2\%$, daher für die berechneten Dichten im Maximum $\pm 6\%$. Da die meisten Daten sich auf gepresste Substanzen beziehen, sind die Unterschiede zwischen den goniometrisch gemessenen und den röntgenographisch bestimmten Achsenverhältnissen wohl der Druckwirkung zuzuschreiben, wie auch der Vergleich an gepressten und ungepressten Substanzen zeigt. Die der Literatur entnommenen Werte für die Dichten weichen von den (für die nichtgepressten Substanzen) berechneten — soweit die kleine Anzahl von brauchbaren Beispielen einen Schluss gestattet — innerhalb der Fehlergrenze ab; das gilt auch von den Differenzen zwischen den berechneten und den — nach der Schwebemethode — bestimmten Werten im gepressten Zustande. Ganz allgemein ist die Dichte im gepressten Zustand grösser als im ungepressten; doch lässt sich eine Beziehung zwischen dieser Differenz und der Grösse des Orientierungseffektes am vorliegenden Material nicht feststellen. Allerdings ist die Dichtebestimmung fester Körper etwa mit einem Fehler von 3–5% behaftet[1]). Dieser Fehler vergrössert sich noch, wenn die Eignung des Versuchsmaterials für die übliche Messung nach der

[1]) Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen, 1910, S. 184.

Schwebemethode abnimmt, z. B. in den Fällen, wo es nur als sehr feines Pulver zu erhalten ist.

Aus dem vorliegenden Zahlenmaterial ergibt sich, dass die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper stets grösser als eins und selbst bei nahe verwandten Verbindungen, wie Bernstein- und Maleinsäure, nicht gleich ist.

Es mögen nun noch einige qualitative Angaben über Verbindungen folgen, bei denen eine eindeutige rechnerische Auswertung aus den in der Einleitung diskutierten Gründen nicht möglich war. In der Charakteristik, d. h. in der Lage der Interferenzlinien und in ihrer Intensitätsverteilung, unterscheiden sich Malein- und Fumarsäure sehr stark, desgleichen die aktiven Weinsäuren von der Mesoweinsäure. Traubensäure hat eine ähnliche Charakteristik wie ihre aktiven Komponenten. Die beiden Antipoden sind einander natürlich gleich, da im Debye-Scherrer-Röntgenogramm eine Enantiomorphie nicht zum Ausdruck kommt. *Li*-Oxalat, Malon-, Bernstein-, Glutar- und Sebacinsäure weisen keinerlei Analogie auf. Eine solche scheint im kristallinfesten Aggregatzustand bei den gesättigten Dikarbonsäuren nicht zu bestehen, im Gegensatz zu den homologen Reihen der Monokarbonsäuren, über die in der nächsten Mitteilung berichtet wird. Diese Ungleichheit der Röntgenogramme lässt eine sehr verschiedene Struktur dieser Verbindungen vermuten.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Röntgenspektroskopische Untersuchungen an organischen Verbindungen. II[1].

Von

K. Becker und W. Jancke.

(Eingegangen am 30. 8. 21.)

In dieser Mitteilung sollen die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie an Homologen der Fettsäurereihe, einiger Isomerer und Ölsäuren wiedergegeben werden. An Stelle der freien Säuren wurden zum Teil ihre *Li*-Salze verwendet. Obwohl keinerlei Anhaltspunkte durch kristallographische Messungen vorliegen, war infolge der guten Orientierungsfähigkeit dieser Gruppe[2] — schon blosses Absaugen einer Suspension zeigt einen starken Richtungseffekt — ein eindeutiges Auswerten möglich, was noch durch die hohe Symmetrie begünstigt wurde. Von den höheren Homologen unterscheidet sich lediglich die Laurinsäure in dieser Beziehung, indem sie nur eine schwache Ordnung aufweist. Es gelang aber durch Auskristallisierenlassen aus ätherischer Lösung parallelgerichtete Nadelbüschel zu erhalten, die durchstrahlt wurden, ohne die Anordnung zu stören. Auf diese Weise war es möglich, auch bei diesem anomalen Glied der homologen Reihe ein eindeutig auswertbares Punktdiagramm zu erhalten.

Die Volumabnahme durch das Zusammenpressen scheint hier nicht so stark zu sein, wie bei den in der vorigen Mitteilung diskutierten Fällen. Bei Stearinsäure erfuhr nur eine einzige Linie eine Vergrösserung des Gleitwinkels um 4·5 %. Alle anderen blieben innerhalb der Fehlergrenze.

---

[1] Vgl. die vorstehende Mitteilung.

[2] Den Dichtebestimmungen dieser Gruppe von Verbindungen stehen erhebliche Schwierigkeiten im Wege; die an ein und derselben Substanz bestimmten Dichten variieren je nach der Wahl der Suspensionsflüssigkeiten bis um 20 %; die Ursache liegt in der verschieden grossen Adsorptionsfähigkeit der Flüssigkeiten an den Fettsäure- bzw. Seifenpartikelchen.

I. Fettsäuren mit ungerader *C*-Zahl.

1. *Li*-Formiat. $M = 52$.

(Für *Na*-Formiat liegen Messungen vor. Dieses ist monoklin holoedrisch.

$$a : b : c = 1{\cdot}651 : 1 : 0{\cdot}9196, \quad \beta = 93^\circ\ 37'$$

Spaltbarkeit 001 und 111 vollkommen.)

Aus dem Röntgendiagramm wurde berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0416\, h^2 + 0{\cdot}0596\, k^2 + 0{\cdot}1012\, l^2 - 0{\cdot}0182\, hl \ \text{(monoklin)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 7{\cdot}61\ \text{Å} \\ b = 6{\cdot}03\ \text{Å} \\ c = 4{\cdot}87\ \text{Å} \\ \beta = 95{\cdot}70^\circ \end{array}\right\} a : b : c = 1{\cdot}261 : 1 : 0{\cdot}810$$

$V = 222\ \text{Å}^3$. Für $n = 4 : d = 1{\cdot}531$.

2. *Li*-Propionat. $M = 80$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0083\, h^2 + 0{\cdot}01612\, k^2 + 0{\cdot}0268\, l^2 \ \text{(rhombisch)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 16{\cdot}98\ \text{Å} \\ b = 12{\cdot}15\ \text{Å} \\ c = 9{\cdot}45\ \text{Å} \end{array}\right\} a : b : c = 1{\cdot}933 : 1 : 0{\cdot}778$$

$V = 1950\ \text{Å}^3$. Für $n = 16 : d = 1{\cdot}080$.

3. *Li*-Valerat. $M = 108$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0040\, (h^2 + k^2) + 0{\cdot}0273\, l^2 \ \text{(tetragonal).}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = b = 24{\cdot}5\ \text{Å} \\ c = 9{\cdot}4\ \text{Å} \end{array}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}388$$

$V = 5625\ \text{Å}^3$. Für $n = 32 : d = 1{\cdot}006$.

4. *Li*-Heptylat. $M = 136$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0032\, (h^2 + k^2) + 0{\cdot}0276\, l^2 \ \text{(tetragonal)}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = b = 27{\cdot}4\ \text{Å} \\ c = 9{\cdot}3\ \text{Å} \end{array}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}340$$

$V = 6980\ \text{Å}^3$. Für $n = 32 : d = 1{\cdot}023$.

5. *Li*-Nonylat. $M = 164$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0018\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}028\,l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 36{\cdot}6\,\text{Å} \\ c &= 9{\cdot}3\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}253$$

$$V = 12380\,\text{Å}^3. \quad \text{Für } n = 48 : d = 1{\cdot}040.$$

6. *Li*-Undecylat. $M = 192$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}00136\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}0284\,l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 41{\cdot}8\,\text{Å} \\ c &= 9{\cdot}2\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}220$$

$$V = 16150\,\text{Å}^3. \quad \text{Für } n = 48 : d = 0{\cdot}943.$$

II. Fettsäuren mit gerader *C*-Zahl.

7. *Li*-Acetat. $M = 66$.

(Essigsäure ist rhombisch holoedrisch
$a : b : c = ? : 1 : 0{\cdot}67$).

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0142\,h^2 + 0{\cdot}0176\,k^2 + 0{\cdot}0432\,l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 12{\cdot}80\,\text{Å} \\ b &= 11{\cdot}63\,\text{Å} \\ c &= 7{\cdot}43\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : b : c = 1{\cdot}100 : 1 : 0{\cdot}637$$

$$V = 1108\,\text{Å}^3. \quad \text{Für } n = 12 : d = 1{\cdot}174.$$

Da $a = c\sqrt{3}$ ist, kann auch hexagonale Symmetrie vorliegen. Ob es sich um diese oder um eine Pseudosymmetrie handelt, kann aus dem Röntgenbild nicht entschieden werden. Für den Fall einer hexagonalen Symmetrie wäre die quadratische Form

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0142\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0176\,l^2$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 14{\cdot}86\,\text{Å} \\ c &= 11{\cdot}63\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}784$$

$$V = 2216\,\text{Å}^3. \quad \text{Für } n = 24 : d = 1{\cdot}174.$$

Der Rauminhalt und die Molzahl dieses Elementarkörpers wäre das doppelte des rhombischen.

8. Li-Butyrat. $M = 94$.

Berechnet:

$$4 \sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}00412\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0232\,l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 27{\cdot}7\,\text{Å} \\ c &= 10{\cdot}1\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}366$$

$V = 6900\,\text{Å}^3$. Für $n = 48 : d = 1{\cdot}071$.

9. Li-Caprylat. $M = 150$.

Berechnet:

$$4 \sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0018\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}020\,l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 42{\cdot}1\,\text{Å} \\ c &= 10{\cdot}9\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}261$$

$V = 16800\,\text{Å}^3$. Für $n = 72 : d = 1{\cdot}055$.

10. Laurinsäure. $M = 200$.

Berechnet:

$$4 \sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0030\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}0182\,l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 28{\cdot}3\,\text{Å} \\ c &= 11{\cdot}4\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}403$$

$V = 9130\,\text{Å}^3$. Für $n = 24 : d = 0{\cdot}863$.

11. Li-Laureat. $M = 206$.

Berechnet:

$$4 \sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0030\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}0172\,l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 28{\cdot}3\,\text{Å} \\ c &= 11{\cdot}7\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}415$$

$V = 9360\,\text{Å}^3$. Für $n = 24 : d = 0{\cdot}866$.

12. Myristinsäure (ungepresst). $M = 228$.

Berechnet:

$$4 \sin\frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}00096\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}01852\,l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 57{\cdot}4\,\text{Å} \\ c &= 11{\cdot}4\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}198$$

$V = 32400\,\text{Å}^3$. Für $n = 72 : d = 0{\cdot}834$.

13. Palmitinsäure (ungepresst). $M = 256$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0.000855\,(h^2 + k^2 - hk) + 0.0197\, l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = b = 60.0\ \text{Å} \\ c = 11.0\ \text{Å} \end{array}\right\}\ a : c = 1 : 0.184$$

$V = 34280\ \text{Å}^3$. Für $n = 72 : d = 0.881$.

14. Stearinsäure. $M = 284$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0.00084\,(h^2 + k^2 - hk) + 0.021\, l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = b = 62.0\ \text{Å} \\ c = 10.7\ \text{Å} \end{array}\right\}\ a : c = 1 : 0.172$$

$V = 35600\ \text{Å}^3$. Für $n = 72 : d = 0.940$.

15. *Li*-Stearat (ungepresst). $M = 290$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0.00082\,(h^2 + k^2 - hk) + 0.0248\, l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = b = 62.5\ \text{Å} \\ c = 9.8\ \text{Å} \end{array}\right\}\ a : c = 1 : 0.157$$

$V = 32920\ \text{Å}^3$. Für $n = 72 : d = 1.039$.

16. $\alpha\alpha'$-Distearin. $M = 643$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0.00048\,(h^2 + k^2 - hk) + 0.0204\, l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = b = 81.5\ \text{Å} \\ c = 10.8\ \text{Å} \end{array}\right\}\ a : c = 1 : 0.133$$

$V = 60170\ \text{Å}^3$. Für $n = 48 : d = 0.820$.

III. Isomere Fettsäuren.

17. *Li*-Isobutyrat. $M = 94$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0.0061\,(h^2 + k^2) + 0.028\, l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{array}{r} a = b = 19.75\ \text{Å} \\ c = 9.25\ \text{Å} \end{array}\right\}\ a : c = 1 : 0.469$$

$V = 3650\ \text{Å}^3$. Für $n = 24 : d = 1.012$

18. *Li*-Isovalerat (*Li*-Isopropylacetat). $M = 108$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0174\, h^2 + 0{\cdot}0316\, k^2 + 0{\cdot}050\, l^2 \text{ (rhombisch)}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 11{\cdot}70\,\text{Å} \\ b &= 8{\cdot}70\,\text{Å} \\ c &= 6{\cdot}93\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : b : c = 1{\cdot}342 : 1 : 0{\cdot}797$$

$V = 705\,\text{Å}^3$. Für $n = 4 : d = 1{\cdot}003$.

19. *Li*-Trimethylacetat. $M = 108$.

(Trimethylessigsäure ist einfachbrechend, das *Li*-Salz ebenfalls.)

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0696\, (h^2 + k^2 + l^2) \text{ (regulär)}$$

$a = b = c = 18{\cdot}56\,\text{Å}$

$V = 6390\,\text{Å}^3$. Für $n = 36 : d = 0{\cdot}998$.

IV. Ölsäuren.

20. *Li*-Crotonat. $M = 92$.

Für Crotonsäure liegen einander widersprechende Messungen vor, die Groth alle als nicht einwandfrei bezeichnet.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0052\, (h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0212\, l^2 \text{ (hexagonal).}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 24{\cdot}8\,\text{Å} \\ c &= 10{\cdot}7\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}430$$

$V = 5670\,\text{Å}^3$. Für $n = 48 : d = 1{\cdot}275$.

21. *Li*-Undecylenat. $M = 190$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0012\, (h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0266\, l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 52{\cdot}6\,\text{Å} \\ c &= 9{\cdot}5\,\text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}180$$

$V = 22720\,\text{Å}^3$. Für $n = 72 : d = 0{\cdot}987$.

22. *Li*-Oleat. $M = 288$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0008\,(h^2 + k^2 - hk) + 0{\cdot}0264\, l^2 \text{ (hexagonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 64{\cdot}6\ \text{Å} \\ c &= 9{\cdot}5\ \text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}148$$

$$V = 26360\ \text{Å}^3. \text{ Für } n = 72 : d = 0{\cdot}993.$$

23. Elaidinsäure. $M = 288$.

Berechnet:

$$4 \sin \frac{\vartheta^2}{2} = 0{\cdot}0034\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}0224\, l^2 \text{ (tetragonal)}$$

$$\left.\begin{aligned} a = b &= 26{\cdot}5\ \text{Å} \\ c &= 10{\cdot}3\ \text{Å} \end{aligned}\right\} a : c = 1 : 0{\cdot}387$$

$$V = 7450\ \text{Å}^3. \text{ Für } n = 16 : d = 0{\cdot}985.$$

Betrachten wir zunächst die paarigen und unpaarigen homologen Reihen der Fettsäuren. Abgesehen von den beiden ersten Gliedern jeder Reihe hat die paarige Reihe eine hexagonale Symmetrie mit 72 Molekülen in Elementarkörpern (eventuell rhomboedrisch mit 24 Molekülen), die unpaarige eine tetragonale mit 32 und 48 Molekülen. Ein prinzipieller Unterschied zwischen der freien Säure und deren *Li*-Salz besteht nicht. Desgleichen sind die Glyzeride in der Charakteristik sehr ähnlich[1]). Von den in der ersten Mitteilung beschriebenen einfachen aliphatischen und aromatischen Verbindungen unterscheidet sich diese Gruppe durch die hohe Molekülzahl und hohe Symmetrie des Elementarkörpers. Ob dies eine allgemeine Eigenschaft solcher extrem gebauter Moleküle ist, müssen erst weitere Versuche zeigen[2]).

Es mag die ungleiche Struktur der gerad- und ungeradzahligen Reihe mit ihren Schmelzpunkten verglichen werden. Dass die Schmelzpunktregelmässigkeit bzw. Unregelmässigkeit bei einzelnen Gruppen organischer Verbindungen durch verschiedene Modifikationen bedingt sein können, ist schon vor längerer Zeit von Nernst und Hesse[3])

---

[1]) Ausser dem genannten $\alpha\alpha'$-Distearin wurden untersucht: α-Monolaurin, α-Monopalmitin, α-Monostearin, Tripalmitin und α-Palmito-$\beta\alpha'$-Dilaurin.

[2]) Da die Molekülzahl bei den höheren Homologen grösser ist als die mögliche Anzahl der Fundamentalbereiche der betreffenden Symmetrieklassen, umfasst der Fundamentalbereich (vergl. S. 252) mehrere solcher „Einzelmoleküle", (Formelgewichte, am häufigsten 3), wie wir sie in den Aggregatzuständen kennen. Es ginge in diesem Fall der Aufbau des Kristalls gewissermassen unter Polymerisation vor sich.

[3]) Schmelz- und Siedepunkte 1893.

diskutiert worden. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit deutet nun Tammann[1]) die alte Bayersche[2]) Beobachtung an den Monocarbonsäuren der Paraffine als bedingt durch das Vorhandensein einer Modifikation der unpaarigen und zweier Modifikationen der paarigen Reihe, von denen die stabilere nach den Grundsätzen der Thermodynamik den höheren Schmelzpunkt haben muss. Der Schmelzpunkt der instabilen Modifikation soll sich dann der Schmelzpunktskurve der tiefer verschmelzenden unpaarigen Reihe einreihen.

Aus der hexagonalen geraden Reihe fällt die Laurinsäure und ihr *Li*-Salz heraus, da sie tetragonale Symmetrie aufweist. Dasselbe ist, wie eingangs erwähnt, auch in ihrem mechanischen Verhalten der Fall. Interessant ist nun, dass sie auch in bezug auf ihren Schmelzpunkt sich nicht der übrigen geraden Reihe einreiht, sondern dass dieser unterhalb dem der Tridezylsäure liegt, wie genauere Bestimmungen von Levene und West[3]) zeigten.

Dafür, dass der oszillierende Anstieg der Schmelzpunkte in dieser homologen Reihe mit steigender *C*-Atomzahl in der strukturellen Anordnung im Kristall bedingt ist, spricht, dass die Siedepunkte der homologen Fettsäuren diese Alternierung nicht zu zeigen scheinen.

Dass die Isomeren verschiedene Kristallstruktur besitzen, war zu erwarten. Dagegen liegt kein Unterschied in der Charakteristik zwischen den Fett- und Ölsäuren vor mit geradzahliger *C*-Kette. Dass sich in dieser Beziehung die Ölsäure der Stearinsäure anschliesst, kann vielleicht zur Entscheidung der noch ungeklärten Frage der cis-trans-Isomerie bei Öl- und Elaidinsäure dienen; der Ölsäure kommt die trans-, der Elaidinsäure die cis-Form zu. Da auch die ungeradzahlige Undezylensäure hexagonale Symmetrie aufweist, scheint bei den Ölsäuren (soweit dieses eine Beispiel einen Schluss gestattet) im kristallin-festen Aggregatzustand eine Differenzierung zwischen paariger und unpaariger *C*-Zahl nicht zu bestehen.

Eine Anzahl der Glyceride und Fettsäuren verdanken wir Herrn Privatdozenten Dr. Bergmann. Die *Li*-Seifen stellte der eine von uns mit Herrn Konrad dar.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 221 (1920).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 2277 (1877).
[3]) Journ. of Biol. Chem. **18**, 463 (1914).

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Institut für Faserstoffchemie.

Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt, ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum[1].

II. Mitteilung.

Von

D. Reichinstein.

Nach gemeinsam mit F. Klement ausgeführten Versuchen.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 21.)

1. Allgemeines.

Die weitere Verfolgung desselben Gedankens, dass die Wirkung des schwachen Wechselstroms auf Detektoren mit vorgeschalteter Gleichstromquelle in der Verkleinerung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers durch den dem Gleichstrom entgegengesetzten Stromstoss des Wechselstroms besteht, wodurch nach dem Verdrängungsprinzip die Reaktionsgeschwindigkeit und mit ihr der Gleichstrom eine Zunahme erfährt, führte experimentell zu weiteren neuen Versuchsergebnissen.

Hauptsächlich war es die Prüfung des erwähnten Gedankens, mit Hilfe der Kommutatoranordnung (Fig. 3), welcher das vorliegende Problem den Fortschritt verdankt: Die Abtrennung einer Polarisationszelle von der sie polarisierenden Stromquelle und ihre Entpolarisierung verursacht bei der darauffolgenden, abermaligen Verbindung der Polari-

[1] Reichinstein, Zeitschr. f. physik. Chemie 95, 457 (1920).

sationszelle mit der Stromquelle eine Gleichstromzunahme, die vielmal grösser sein kann, als der Entpolarisierungsstrom. Dadurch ist einerseits die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Verkleinerung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers klargelegt, andererseits ist die Wirkung des bei übergelagertem Wechselstrom entgegengesetzt gerichteten Stromstosses enträtselt, und zwar unabhängig davon, ob es sich um Serienschaltung zwischen Wechselstromquelle und Gleichstromquelle (Fig. 1), oder um Parallelschaltung (Fig. 2) handelt[1]).

Somit wird nicht das Sinken der Polarisation durch übergelagerten Wechselstrom zum Gegenstand der Betrachtung, das Problem wird auf eine andere Fläche übertragen und der Strom, d. h. der Kapazitätsfaktor der Energie fesselt, in erster Linie die Aufmerksamkeit.

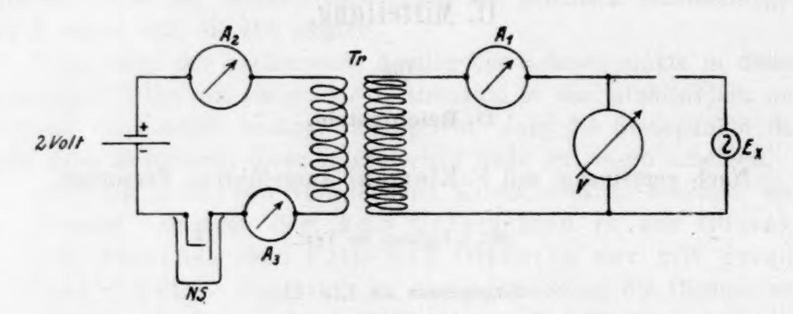


Fig. 1.

Sehr lehrreich ist die geschichtliche Charakterisierung der Entwicklung des vorliegenden Problems. Dieselbe lässt sich durch drei Entwicklungsepochen darstellen.

Erste Epoche. Standpunkt Brandes-Zenneck.

Ausgehend von der Tatsache, dass eine elektrolytische Zelle, deren einzige Asymmetrie in verschieden grosser Oberfläche beider Elektroden besteht, ohne vorgeschalteter Gleichstromquelle den Wechselstrom gleich richtet, schloss zuerst Brandes und nach ihm mehrere Forscher, dass im Falle der Vorschaltung einer Gleichstromquelle vor der Polarisationszelle es sich nur um eine vollkommenere Ventil-

[1]) In der ersten Mitteilung sind (S. 466) die Beschreibung entstellende Schreibfehler eingeschlichen.

wirkung handelt. Als ausschlaggebend wird somit der mit dem Strome der Gleichstromquelle in gleicher Richtung fliessende Stromstoss des Wechselstroms betrachtet.

Trotzdem dieser Standpunkt allein durch den Umstand, dass derselbe Effekt nicht nur im Falle von Serienschaltung (Fig. 1), sondern auch bei Parallelschaltung (Fig. 2) auftritt, schon sich kaum aufrecht

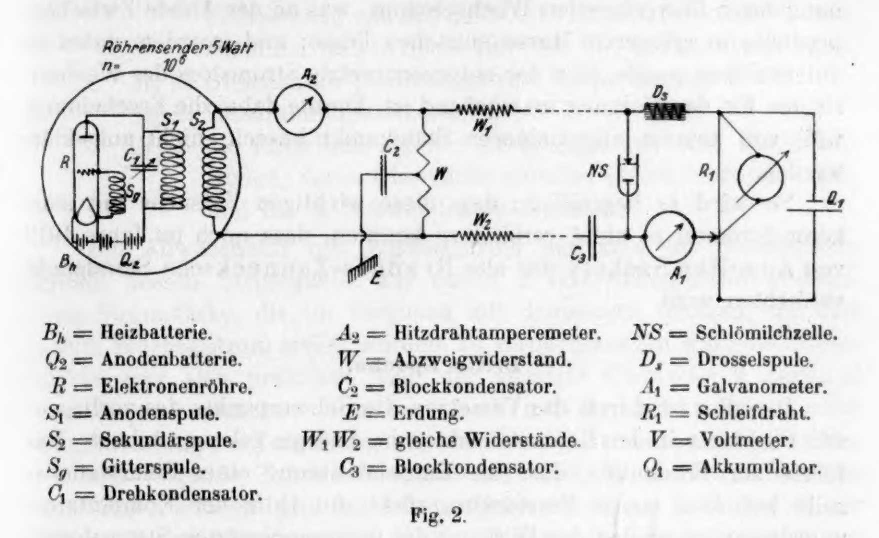


Fig. 2.

erhalten lässt, und durch den Befund von Reich, dass nicht der mit dem Strom der Gleichstromquelle gleichgerichtete Stromstoss des Wechselstroms, sondern der entgegengesetzte Stromstoss des Wechselstroms für den Effekt massgebend ist, gänzlich zurückgewiesen werden muss, findet er bis zu ganz letzter Zeit viel Anhänger.

Zweite Epoche.

Für dieselbe ist die Ansicht kennzeichnend, dass der Wechselstrom die Gleichstrompolarisation der elektrolytischen Zelle verkleinert. Die Ursache dieser Polarisationsverkleinerung wurde zunächst auf ganz verschiedenen Gebieten gesucht. Man sprach von mechanischen Erschütterungen, welche durch die Hochfrequenzströme bewirkt werden sollen, von thermischen Wirkungen des Wechselstroms auf die Gleichstrompolarisation usw.

Derselbe Standpunkt der Verkleinerung der Gleichstrompolarisation durch übergelagerten Wechselstrom liegt einer Anzahl wichtiger Ar-

beiten mit stärkeren Strömen zugrunde, bei welchen der übergelagerte Wechselstrom zu neuen Produkten an der Anode führte. So findet Bürgin, dass durch übergelagerten Wechselstrom an Zinkanoden in alkalischer Boratlösung sich H_2O_2 bildet, Wartenberg und Archibald sprechen von Ozonbildung in H_2SO_4 durch übergelagerten Wechselstrom usw. Man sprach dabei von der Verkleinerung der Überspannung durch übergelagerten Wechselstrom, was an der Anode Zwischenprodukte in grösserem Masse entstehen liesse; und trotzdem dabei oft unterstrichen wurde, dass der entgegengesetzte Stromstoss des Wechselstroms für den Vorgang massgebend ist, konnte dabei die Erscheinung, weil von keinem allgemeineren Standpunkt beseelt, nicht aufgeklärt werden.

So wird es begreiflich, dass diese wichtigen Versuche mit stärkeren Strömen es nicht verhindern konnten, dass noch im Jahre 1919 von Angelika Szekely der alte Brandes-Zenneck'sche Standpunkt verfochten wird.

Dritte Epoche.

Dieselbe ist durch das Versetzen des Schwerpunkts des vorliegenden Problems in den Kapazitätsfaktor der Energie gekennzeichnet. Das führte zur Erkenntnis, dass die Entpolarisierung einer Polarisationszelle bei dem neuen Verstärkungseffekt mit Hilfe der Kommutatoranordnung (= analog der Wirkung des entgegengesetzten Stromstosses bei übergelagertem Wechselstrom) zu einem vielmal stärkerem Strom, oder, was dasselbe ist, zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt, trotz der Verkleinerung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers (= Verdrängungsprinzip). Daraus folgt, dass die Ansicht, dass es sich beim übergelagerten Wechselstrom um Sinken der Überspannung handelt, zwar an sich richtig, aber keineswegs für das Problem erschöpfend ist: nicht jede Überspannung, sondern speziell mit einem passiven Vorgang verknüpfte Überspannung lässt sich durch übergelagerten Wechselstrom erniedrigen. Wechselstrom ist somit ein Reagens auf Passivität, und zwar unabhängig davon, ob es sich um anodische oder kathodische Passivität handelt (vgl. unten das Herabsetzen der kathodischen Passivität bei der Reduktion der Chromsäure an der Kathode).

2. Die Wirkung von übergelagertem Wechselstrom in einem eine Polarisationszelle enthaltenden Kurzschlusskreise.

In der Fig. 1 bedeuten:

Ex = ein Wechselstromgenerator,
V und A_1 = Wechselstrom — Volt — und Amperemeter,
Tr = Transformator von Siemens & Halske; Leistung 1 Kilowatt; Übersetzung von 220 auf 8000 Volt; 500 Perioden; Widerstand der langen Spule 188 Ohm; der kurzen etwa 2 Ohm,
A_2 = Gleichstrom (= Drehspulen-) Amperemeter,
A_3 = Hitzdrahtamperemeter,
N_s = die Polarisationszelle; sie bestand aus zwei Platinelektroden, deren Oberfläche dieselbe Grössenordnung hatte, und die in Schwefelsäure tauchten.

Bei Abwesenheit von Wechselstrom herrschte im Gleichstromkreise, dessen Stromquelle aus einem 2 Volt-Akkumulator bestand, eine Stromstärke, die im Vergleich mit denjenigen Grössen, die dort durch Wechselstrom erzielt wurden, zu vernachlässigen war; die Stromstärke war also praktisch Null; der gesamte Ohmsche Widerstand des Gleichstromkreises (also zusammen mit der dicken und kurzen Drahtwicklung des Transformators) war von der Grössenordnung 10 Ohm.

Die folgende Tabelle 1 wurde bei einer Wechselstromfrequenz von 330 Perioden pro Sekunde aufgenommen; es bedeuten in ihr Ex = die an die dünne und lange Wicklung des Transformators angelegte Wechselspannung in Volt; A_1, A_2, A_3 = Ausschläge der betreffenden Amperemeter in Milliampere.

Tabelle 1 (330 Perioden).

Ex	A_1	A_2
25	13·0	330
21	10·4	270
15	5·8	180

Die Tabelle 1 ergibt, dass z. B. beim letzten Versuch (falls die Phasenverschiebung dabei nur gering war) Ex eine Wechselstromleistung von $15 \cdot 5{\cdot}8 = 87$ Milliwatt entnommen wird, dieselbe aber eine Zunahme der Gleichstromleistung um $2 \cdot 180 = 360$ Milliwatt bewirkt.

Der Wechselstrom bewirkt also in diesem Falle eine Zunahme der Gleichstromleistung, die viermal so gross ist, wie die Leistung

des Wechselstroms. Dieses Verhältnis scheint weiter zugunsten der Gleichstromleistung mit der Erhöhung der Frequenz des Wechselstroms zu steigen.

Was aber weiter das Verhältnis der Gleichstromstärke zu der Wechselstromstärke betrifft, so fällt im allgemeinen dasselbe mit steigender Frequenz. Bei gewöhnlichen Arbeitsbedingungen, bei welchen der Ohmsche Widerstand des Polarisationskreises relativ beträchtlich ist, so das nicht das gesamte durch Wechselstrom verursachte Sinken der Polarisation zu Gleichstromzunahme sich ausnutzen lässt, ist die Gleichstromzunahme kleiner als die Stärke des Wechselstroms, und das Verhältnis der beiden Ströme steigt zugunsten des Gleichstroms mit sinkendem Wechselstrom. Man ersieht es aus folgender Tabelle 2:

Tabelle 2 (25 Perioden).

A_1	A_2	A_3
13	145	600
10	132	475
7·5	115	350
6·2	100	275
2	72	125
—	56	87

Die Stärke des Wechselstroms (x) ist z. B. im letzten Falle:

$$x = \sqrt{87^2 - 56^2} = 66{\cdot}6.$$

Erhöht man die Periodenzahl von 25 auf 330, dann entspricht einem Ausschlag des Gleichstromamperemeters von 56 Milliampere ein Ausschlag im Hitzdrahtamperemeter von 112 statt 87 Milliampere.

Will man nun zu viel kleineren Wechselströmen übergehen, nämlich zu denjenigen, welche durch die elektrischen Wellen der drahtlosen Telegraphie geliefert werden, so kann man natürlich zwecks ihrer Messung die geschilderte Anordnung nicht benutzen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil es so empfindliche Hitzdrahtamperemeter gar nicht gibt.

Man ist also gezwungen, zu einer solchen Anordnung überzugehen, bei welcher der Wechselstrom nicht in Serie mit dem Gleichstrom sich befindet, sondern die beiden Ströme parallel die elektrolytische Zelle durchlaufen.

Die Fig. 2 stellt eine solche Anordnung dar, bei welcher der durch den Elektronenröhrensender gelieferte Hochfrequenzwechselstrom ein

Hitzdrahtamperemeter A_2 und einen Abzweigwiderstand W durchläuft und eine bestimmte abgezweigte Ohmsche Spannung grosse selbstinduktionsfreie Widerstände W_1 und W_2 passiert. Die Anordnung erlaubt somit, sehr kleine Wechselströme von bekannter Intensität durch die elektrolytische Zelle NS durchzusenden.

Diese Anordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie einen symmetrischen Charakter trägt. Die Widerstände W_1 und W_2 sind vom gleichen Betrag und die Mitte des Abzweigwiderstandes W ist geerdet. Auf die Vorzüge dieser symmetrischen Anordnung hat mich in liebenswürdiger Weise Herr Professor Leithäuser hingewiesen. Es handelt sich nämlich darum, dass man nur bei einer symmetrischen Anordnung die Sicherheit haben kann, dass man nicht grössere Ströme durch die elektrolytische Zelle schickt, als diejenigen Ströme, welche sich aus dem Ohmschen Widerstand W_1 und W_2, und der abgezweigten Spannung berechnen lassen, mit anderen Worten nicht grössere Ströme als solche, die durch metallische Leitung hereinkommen. Ist nämlich die Anordnung nicht symmetrisch, so bekommt man durch Strahlung viel grössere Ströme herein als durch Leitung. Die früher von uns gemachten Messungen, bei welchen die symmetrische Anordnung fehlte, sind also ungenau. Um eine Vorstellung zu geben, wie gross die Strahlung ist, will ich nur erwähnen, dass eine gewöhnliche 100 Volt-Glühlampe, welche sich in der Nähe des Empfängerkreises befindet, eine grosse elektrische Strahlung aufweist, falls man sie mit 500-periodischem Wechselstrom statt mit einem Wechselstrom von 50 Perioden brennen lässt. Es ist noch zu erwähnen, dass in der geschilderten Anordnung der Elektronenröhrensender, der Abzweigwiderstand und die grossen Widerstände W_1 und W_2 sich drei Zimmer entfernt von der Schlömilchzelle befanden.

Eine grosse Rolle spielt bei diesen Messungen die Drosselspule D_s. Es ist nämlich kein leichtes, den Wechselstrom in der geschilderten Anordnung so abzudrosseln, dass er zum grössten Teil nur durch die Schlömilchzelle mit ihrer sehr kleinen Polarisationskapazität passiert.

Die Resultate der mit der symmetrischen Anordnung durchgeführten Versuche können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Nur bei ganz hohen Frequenzen von der Grössenordnung einer Million Perioden pro Sekunde kann der Wechselstrom mit einer solchen Drosselspule abgedrosselt werden, deren Ohmscher Widerstand gering ist. Dabei spielte die Rolle der Drosselspule die primäre Spule des oben beschriebenen Transformators. Ihr Ohmscher Widerstand war etwa 2 Ohm. Die Gleichstromzunahme im Amperemeter A_1 war

dabei bei der hohen Frequenz noch etwas kleiner als der aus den Ohmschen Widerständen W_1 und W_2 und aus der abgezweigten Spannung berechnete Wechselstrom. Verkleinert man aber die Frequenz, so zeigt sich, dass schon bei einer Frequenz von 40000 Perioden pro Sekunde diese kleine Drossel nicht ausreicht; wir müssten dabei zu der sekundären Spule desselben Transformators übergehen, ihr Ohmscher Widerstand war 188 Ohm. Es ist nun klar, dass man dabei den Gleichstromkreis verdirbt. Die Empfängeranordnung bestehend aus Gleichstromquelle und Schlömilchzelle ist ein Kurzschlusskreis und die Erhöhung seines Ohmschen Widerstandes ist zu seinem Nachteile.

2. Bei kleineren Frequenzen gelingt noch, ohne den Kurzschlusskreis zu verderben, annähernde Messungen der durch einen bestimmten Wechselstrom bewirkten Gleichstromzunahme auszuführen, indem man die Drosselspule durch einen einfachen Stromunterbrecher ersetzt. Dabei muss der Stromunterbrecher den Strom für eine längere Zeit unterbrechen, als die Zeitdauer einer Periode des Wechselstroms. Es gelingt somit selbst bei einer Frequenz des Wechselstroms von 500 Perioden pro Sekunde ohne Drosselspule die durch den Wechselstrom bewirkte Gleichstromzunahme festzustellen.

3. Ausser der üblichen Schlömilchzelle, bestehend aus einer sehr kleinen Platinspitze in Schwefelsäure, die als Anode diente, wurden eine ganze Menge anderer Anordnungen untersucht. Z. B. eine Platinspitze, die in eine konzentrierte Cyankaliumlösung tauchte, und von besonderem Interesse ist der Befund, dass jeder Passivitätsvorgang, sei es anodische oder kathodische Passivität, sich als eine Detektoranordnung und in den unten geschilderten Kommutatorverfahren als Verstärkeranordnung ausnützen lässt. Besonders wurde die kathodische Passivität bei der Reduktion der mit Schwefelsäure versetzten Chromsäurelösung als eine Detektoranordnung untersucht. Bekanntlich findet dabei an der Kathode zum grossen Teil Wasserstoffentwicklung statt, und die Reduktion der Chromsäure ist mangelhaft; beim Überlagern der Zelle mit Wechselstrom fällt die Polarisation; die Wasserstoffentwicklung wird zurückgedrängt, die Reduktion der Chromsäure verläuft mehr und mehr nach dem Faradayschen Gesetz, was in unserer Anordnung sich als eine Gleichstromzunahme äussert.

4. Eine Schlömilchzelle, welche aus einer Platinspitze in Schwefelsäure besteht, versagt nach und nach bei stärkeren Wechselströmen, besonders im Falle, dass die Drosselspule, wie oben angegeben, durch einen Stromunterbrecher ersetzt wird, und noch in stärkerem Masse, wenn diese Schlömilchzelle in den unten beschriebenen Versuchen

mit der Kommutatoranordnung benutzt wird. Der Ausschlag des Gleichstromgalvanometers geht dabei in einigen Minuten stark zurück, trotzdem der Wechselstrom konstant bleibt. Vermutlich ist diese Erscheinung auf die bei Wechselstrom stattfindende Zerstäubung des Platins in Schwefelsäure zurückzuführen. So findet die Erscheinung nicht statt, wenn die Elektrodenoberfläche ständig erneuert wird, was z. B. in einer *KCN*-Lösung der Fall ist.

Ich machte nun die Annahme, dass die Zerstäubung und der damit zusammenhängende Rückgang des Gleichstromausschlags durch eine zu weitgehende Wasserstoffbeladung der Platinspitze beim negativen Stromstoss des Wechselstroms verursacht wird. Um diesem Umstand entgegenzuwirken, wurden zu der Schlömilchzelle Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure zugegeben. In der Tat hat sich ergeben, dass eine Schlömilchzelle, bestehend aus 1·5 Grammol Schwefelsäure pro Liter und 0·3 Grammol Chromsäureanhydrid pro Liter, in den geschilderten Fällen stärkere und konstante Gleichstromzunahme aufweist.

5. Schliesslich ist noch zu betonen, dass es keine spez. Hochfrequenzwirkung auf die Detektoranordnung gibt. Rein qualitativ ist die Wirkung der Hochfrequenzströme der drahtlosen Telegraphie dieselbe, wie die Wirkung vom übergelagerten Wechselstrom niedriger Frequenz.

3. Versuche mit der Kommutatoranordnung.

Für die unten folgenden Versuche wurde ein rotierender Kommutator gebaut, welcher erlaubte, bei einer Umdrehung 50 mal den Polarisationsstrom zu unterbrechen, die Polarisationszelle zu entpolarisieren und dieselbe wieder mit Hilfe der Akkumulatorenbatterie zu polarisieren, so wie es in der ersten Mitteilung angegeben worden ist (Fig. 3). Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen handelte es sich um 250 Unterbrechungen pro Sekunde. Die Stromquelle hatte 2 Volt; die Polarisationszelle war die zu früheren Versuchen benutzte Schlömilchzelle, deren Anode aus einem verstellbaren Platindraht von 0·01 mm Dicke, und Kathode aus einem Platinblech, welches platiniert war und eine Oberfläche von einigen Quadratzentimetern besass. In der Tabelle 3 steht unter I diejenige Stromstärke in Ampere, um welche der Ausschlag im Polarisationskreise zugenommen hat, nachdem mit der gegenüberstehenden Stromstärke in der Spalte II entpolarisiert wurde; die Entpolarisierung geschah durch Schliessen des Entpolarisierungskreises durch einen grossen Widerstand. Es ist noch

zu bemerken, dass die Zeit, während welcher bei jedem Stromstoss der Polarisierungsstrom geschlossen war, gleich derjenigen Zeit war, bei welcher sich der Entpolarisierungsstrom betätigte. Der Kommutator war symmetrisch gebaut. In der Spalte III steht das Übersetzungs- oder Verstärkungsverhältnis.

Tabelle 3.

I	II	III
$475 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	79
$250 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	31
$150 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	18

Diese Versuche wurden mit der erwähnten Platinspitze als Anode bei einer möglichst feinen Einstellung, d. h. bei einer möglichst geringen Eintauchtiefe der Platinspitze in den Elektrolyten, welcher dabei aus 1·5 Grammol Schwefelsäure pro Liter bestand, ausgeführt.

Die Versuche ergeben, dass das Verstärkungsverhältnis innerhalb einiger Minuten von etwa 79 auf 18 fällt. Der Grund dieses Fallens des Verstärkungsverhältnisses und die Möglichkeit, dasselbe zu beseitigen, wurde schon oben erwähnt. Versetzt man die Schwefelsäurelösung mit Chromsäure, so dass dieselbe etwa 0·3 Grammol Chromsäureanhydrid pro Liter enthält, so bekommt man bei einem Entpolarisierungsstrom von $1{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$ Ampere eine darauffolgende Zunahme des Polarisationsstromes um $2{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$ Ampere. Man bekommt somit eine 200fache Verstärkung! Wie man unten sehen wird, sind Andeutungen vorhanden, um dieses Verstärkungsverhältnis zu erhöhen. Wie schon erwähnt, ist dieses Verstärkungsverhältnis konstant, d. h. die Zunahme des Polarisierungsstroms fällt nicht mit der Zeit bei der Benutzung des mit Chromsäure versetzten Elektrolyten. Schaltet man an Stelle des Galvanometers ein Telephon in den Entpolarisierungsstromkreis, so kann man so gut wie keinen Laut wahrnehmen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil dort ein effektiver Strom unterhalb eines Millionstel Amperes fliesst. Wird dasselbe Telephon aber in den Polarisierungsstromkreis an Stelle des Galvanometers geschaltet, so hört man, während der Entpolarisierungsstromkreis unterbrochen ist, einen schwachen Ton, welcher von den intermitierend eintreffenden schwachen Polarisationsstrom herrührt; wird nun der Entpolarisierungsstromkreis geschlossen, so hört man im Telephon einen lauten Ton, der also 200 mal stärker ist, als der bereits unhörbare Ton des Entpolarisierungskreises. Schliesslich muss noch hinzugefügt werden, dass

bei der symmetrischen Anordnung des benutzten Kommutators das Verstärkungsverhältnis mit dem Wachsen des Entpolarisierungsstroms fällt. In der Tabelle 4 stehen unter I die Stromstärken der Entpolarisierungsströme, welche nach und nach durch Verminderung des Ballastwiderstandes erhöht waren, unter Spalte II die entsprechenden Zunahmen der Polarisierungsströme und unter Spalte III die entsprechenden Verstärkungsverhältnisse.

Tabelle 4.

I	II	III
$1{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	200
$3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	80
$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	60

Wie man sieht, verschlechtert sich das Verstärkungsverhältnis mit dem Wachsen des Entpolarisierungsstroms.

Wird die Ursache dieser Verschlechterung in der Abwesenheit einer Proportionalität zwischen Entpolarisierung und Sinken der Polarisation erblickt, so müsste bei Vergrösserung der Oberfläche der anodischen Platinspitze das Verstärkungsverhältnis sich erhöhen. Versuche in dieser Richtung haben diese Annahme nicht bestätigt, woraus folgt, dass die Verschlechterung des Verstärkungsverhältnisses entweder auf einen zu hohen Ohmschen Widerstand des Polarisationskreises, oder auf eine relativ geringe Polarisierungszeit zurückzuführen ist, was auf dasselbe herauskommt. Man sieht daraus, wie der Kommutator abgeändert werden muss, um bei verschiedenen Entpolarisierungsströmen hohe Verstärkungsverhältnisse zu liefern. Übrigens sei noch kurz bemerkt, dass eine Verstärkung eines Stromes von der Grössenordnung 10^{-7} bis 10^{-6} Ampere gerade das ist, was in der Technik der drahtlosen Telegraphie angestrebt wird.

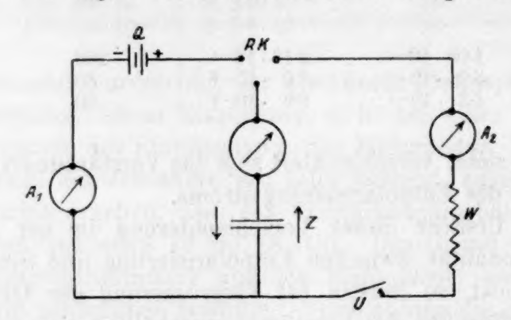
4. Versuche mit der hochevakuierten Elektronenröhre.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine hochevakuierte Elektronenröhre verwendet, welche zu Stromverstärkungszwecken diente. Das Gitter und die Anode wurden metallisch kurz geschlossen und bildeten somit eine vergrösserte Anode.

Wird der Glühdraht der Röhre geheizt, so konstatiert man beim Verbinden des Glühdrahtes und der Anode mit einem Galvanometer (so, dass sich also in diesem Stromkreis keine fremde Stromquelle

befindet) einen Strom, dessen positive Richtung in der Röhre von der Anode zur Glühkathode geht. Die geheizte Elektrode ist somit positiv der kalten Elektrode gegenüber geladen. Stellt man sich auf den Boden der Reichinsteinschen Ableitung des Richardson-Effekts mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore (= Verschiebung des Elektronengleichgewichts des Volta-Effekts mit der Temperatur), so ist dieses Verhalten der evakuierten Röhre (vom Standpunkt des Volta-Effekts betrachtet) ohne weiteres verständlich.

Wird nun an Stelle der elektrolytischen Zelle (z) in der Versuchsanordnung in der Fig. 3 die Elektronenröhre so geschaltet, dass die



Q = Batterie.
RK = Rotierender Kommutator.
$A_1 A_2$ = Galvanometer.
Z = Elektrolytische Zelle oder Elektronenröhre.
U = Unterbrecher.
W = Widerstand.

Fig. 3.

Stromquelle Q (in diesem Falle 100 Volt) den „Eigenstrom" der Elektronenröhre verstärkt, so konstatiert man beim Schliessen von U einen Strom in A_2, welcher folgende Eigenschaften besitzt: Der Strom in A_2 hat eine dem Eigenstrom der Röhre entgegengesetzte Richtung; er wächst 1. mit der Tourenzahl des Kommutators und 2. mit dem Fallen der Temperatur des Glühdrahtes. Bei ungeheizter Glühkathode hat ceteris paribus der Strom in A_2 und entsprechend auch der Strom in A_1 den höchsten Wert.

Allein dieses Verhalten gibt noch keineswegs die Berechtigung, den Strom in A_2 als Polarisationsstrom anzusprechen. Jeder Kondensator mit einem parallel zu ihm geschalteten Ohmschen Widerstand würde dasselbe Verhalten aufweisen, und das Sinken des Stromes in A_2 bei steigender Temperatur des Glühdrahtes würde (vom „Kondensatorstandpunkt" aus betrachtet) einer beschleunigenden Entladung des Kondensators durch Verkleinerung des Ohmschen Widerstandes entsprechen.

Nun wird aber die Versuchsanordnung so abgeändert, dass der Strom in A_2 durch eine entgegengerichtete Spannung kompensiert wird (Fig. 4, Kompensationsverfahren von Poggendorf; vgl. meine Anordnung zum Nachweis der galvanischen Polarisation bei der Selenzelle). A_2 war in diesem Falle 100 Volt, A_1 Nullinstrument. Es wurde festgestellt: Die dem Eigenstrom der Röhre entgegengesetzt gerichtete Spannung der Elektronenröhre wächst beim Sinken der Temperatur der Glühkathode und bei Erhöhung der Tourenzahl des Kommutators; bei ungeheizter Kathode wächst aber ebenfalls die entgegengesetzt gerichtete Spannung mit der Tourenzahl; bei der

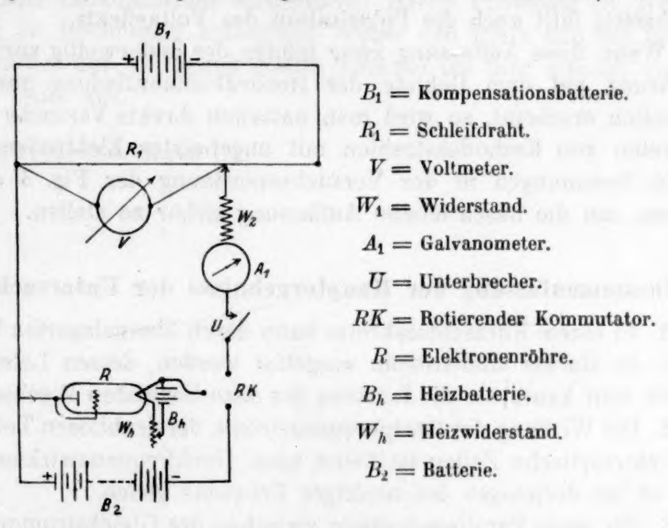


Fig. 4.

höchsten uns zugänglichen Tourenzahl des Kommutators, welche etwa 2000 Stromunterbrechungen pro Sekunde entsprach, besass die entgegengesetzt gerichtete Spannung der ungeheizten Röhre den Wert von nur 8 Volt! Will man dieses Verhalten der Röhre vom „Kondensator“-Standpunkt aus beschreiben, so stösst man auf Schwierigkeiten; ich frage: was spielt jetzt die Rolle des zum Kondensator parallel geschalteten Ohmschen Widerstands? Wie vollzieht sich die äusserst rasch stattfindende Selbstentladung des aufgeladenen Kondensators?

Man sieht somit, dass man zu der folgenden Vorstellung gezwungen wird:

Wird eine ungeheizte hochevakuierte Elektronenröhre mit einer Stromquelle verbunden, so verhindert den Stromdurchgang eine sich

ausbildende, galvanische, entgegengesetzt gerichtete Polarisation; wird aber dieselbe aufgehoben[1]), wie es z. B. in der Anordnung der Fig. 3 geschieht, so ist dadurch der Stromdurchgang ermöglicht; es handelt sich somit in dieser Anordnung nicht um Beladung und Entladung eines Kondensators, sondern in der Tat bewegen sich Elektronen zwischen zwei kalten Elektroden einmal in einer Richtung, und bei Umkommutierung in anderer Richtung. Wird die Glühelektrode geheizt, so verändern sich ihre Eigenschaften nicht nur insofern, dass infolge der Verschiebung des Elektronengleichgewichts mit der Temperatur die Potentialdifferenz der kalten Elektrode gegenüber wächst, sondern gleichzeitig fällt auch die Polarisation des Voltaeffekts.

Wenn diese Auffassung zwar infolge der anderweitig vorliegenden Erfahrung auf dem Gebiete der Hochvakuumentladung auch wahrscheinlich erscheint, so wird man natürlich direkte Versuche über das Auftreten von Kathodenstrahlen mit ungeheizten Elektroden bei niedrigen Spannungen in der Versuchsanordnung der Fig. 3 abwarten müssen, um die beschriebene Auffassung sicher zu stellen.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse der Untersuchung.

1. In einem Kurzschlusskreise kann durch übergelagerten Wechselstrom ein starker Gleichstrom ausgelöst werden, dessen Leistung viel grösser sein kann, als die Leistung des dazu benutzten Wechselstroms.

2. Die Wirkung der Hochfrequenzströme der drahtlosen Telegraphie auf elektrolytische Zellen ist keine spez. Hochfrequenzwirkung, qualitativ ist sie derjenigen bei niedriger Frequenz gleich.

3. Bei einer Parallelschaltung zwischen der Gleichstromquelle und der Quelle des Wechselstroms kann die Drosselspule durch einen einfachen Stromunterbrecher ersetzt werden.

4. Bei allen oben beschriebenen Versuchen liess sich durch Zusatz von Oxydationsmitteln zu dem Elektrolyten der Polarisationszelle der Gleichstromausschlag von der Zeit unabhängig machen und sich erhöhen (Verfahren zur Stabilisierung der Detektor- und Verstärkungswirkung von elektrolytischen Zellen).

5. Alle Passivitätsvorgänge, sei es anodische oder kathodische Passivität, weisen bei übergelagertem Wechselstrom eine Verminderung der Gleichstrompolarisation auf, und lassen sich somit zur Detektor, bzw. Stromverstärkungswirkung ausnutzen.

---

[1]) Die Aufhebung der Polarisation geschieht nach den in der ersten Mitteilung entwickelten Prinzipien.

6. Mit der Kommutatoranordnung ist bis jetzt eine 200 fache stabile Stromverstärkung erzielt worden, wobei Andeutungen vorhanden sind, dass dieses Verstärkungsverhältnis sich noch erhöhen lässt.

7. Es wird ein neuer Versuch mit der hochevakuierten Elektronenröhre beschrieben, welcher dafür spricht, dass bei Aufhebung von Polarisation die Entstehung von Kathodenstrahlen bei kalten Elektroden und niedriger Spannung möglich ist.

Die ersten Versuche habe ich mit meinem Assistenten im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin, die letzten Versuche im eigenen Laboratorium ausgeführt. Herrn Professor Dr. Nernst, der mir in hochherzig kollegialer Weise den Platz und die Laboratoriumsmittel zur Verfügung stellte, spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

Bad Schandau, August 1921.

Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale[1].

Von

Anton Skrabal und Anton Schiffrer.

(Eingegangen am 9. 9. 21.)

In den ausgezeichneten Untersuchungen von M. Delépine[2]) über die Acetale ist namentlich an dem Methylal als Beispiel gezeigt worden, dass die Acetalhydrolyse und die inverse Reaktion der Acetalisierung zu einem Gleichgewichte:

$$CH_2(OCH_3)_2 + H_2O \rightleftarrows CH_2O + 2\,CH_3OH$$

führen, das dem Estergleichgewichte in vieler Hinsicht analog ist.

In diesen Arbeiten, auf welche später einmal noch näher zurückgekommen werden soll, ist eine Frage unbeantwortet geblieben, die den Kernpunkt der vorliegenden Mitteilung bildet.

Nach einer sehr allgemeinen Erfahrung reagieren die Stoffe mit zwei reaktionsfähigen Gruppen stufenweise. Demgemäss hätten wir für die Acetalhydrolyse oder Acetalverseifung — und in analoger Weise auch für die Acetalisierung — mindestens zwei Stufenreaktionen anzunehmen:

$$RCH(OX)_2 + H_2O \xrightarrow{k_1} RCH(OX)(OH) + XOH \qquad (1)$$

$$RCH(OX)(OH) \xrightarrow{k_2} RCHO + XOH \qquad (2)$$

in welchem Schema X entweder ein Alkyl oder ein Acyl bedeutet. Zwischen den Konstanten k_1 und k_2 der Stufenfolge und dem für die direkte Reaktion

$$RCH(OX)_2 + H_2O \xrightarrow{k} RCHO + 2XOH \qquad (3)$$

---

[1]) Die im Manuskript angeführten ausführlichen Tabellen sind mit Erlaubnis der Herren Verfasser weitgehend gekürzt worden, indem bei gangfreien Versuchen statt des ganzen Zahlenmaterials nur die Mittelwerte der Koeffizienten aufgenommen wurden (Red.).

[2]) Ann. d. Chim. et de Phys. [7] **23**, 378 und 482 (1901).

berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k bestehen Beziehungen, so dass aus letzterem auf erstere geschlossen und ein Einblick in den „Mechanismus der Acetalverseifung" gewonnen werden kann.

Wir haben die Hydrolysegeschwindigkeit folgender Acetale gemessen:

$CH_2(OCH_3)_2$ Methylendimethyläther,
$CH_2(OC_2H_5)_2$ Methylendiäthyläther,
$CH_3 . CH(OC_2H_5)_2$ Äthylidendiäthyläther,
$CH_2(OCOCH_3)_2$ Methylendiacetat,
$CH_3 . CH(OCOCH_3)_2$ Äthylidendiacetat.

Nach den in unserem Institut am Orthoameisensäureäthyläther[1]) gemachten Erfahrungen war vorauszusehen, dass die den Acetalen zugrunde liegenden Orthoaldehyde $RCH(OH)_2$ Alkoholnatur besitzen, dass sie zu den Geminalglykolen gehören, und dass demgemäss die Alkylacetale Äthernatur, die Acylacetale Esternatur aufweisen.

Unsere Messungen haben dies bestätigt, indem die Alkylacetale mit merklicher Geschwindigkeit nur in saurer Lösung, die Acylacetale aber ebensowohl durch Säuren als durch Laugen verseift werden konnten. Es hat sich somit darum gehandelt, für die Alkylacetale die Konstante k_s der sauren Verseifung, für die Acylacetale das k_s sowie die Konstante k_a der alkalischen Verseifung festzustellen, wo k_s bzw. k_a der Wert von k [Reaktionsgleichung (3)] für $[H^\cdot] = 1$ bzw. $[OH'] = 1$ bedeutet.

Unsere Messungen wurden im Thermostaten bei 25° vorgenommen und der Reaktionsfortschritt bei den Alkylacetalen aus der Menge des gebildeten Aldehyds, bei den Acylacetalen aus der Menge der gebildeten Carbonsäure ermittelt. Selbstredend wurden die massanalytischen Methoden den gewichtsanalytischen vorgezogen.

1. Methylal, Dimethylformal oder Dimethoxymethan.

Darstellung. Sie erfolgte aus dem Trioxymethylen der Firma Kahlbaum nach der Methode von E. Fischer und G. Giebe[2]). Es wurde die Fraktion 40·8—41·4 (728 mm) verwendet.

Saure Verseifung. Sie geht so langsam vor sich, dass in stark saurer Lösung gearbeitet werden musste, wobei zur Erhöhung der Genauigkeit des Analysenergebnisses die Methylalkonzentration eben-

[1]) A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chemie **42**, 9 (1921).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3054 (1897).

falls sehr gross gewählt wurde. Am Kopf dieser und aller folgenden Messungen findet sich die Zusammensetzung des reagierenden Gemisches in Grammformelgewichten pro Liter der wässrigen Lösung wiedergegeben.

1. Versuch.

$$0{\cdot}3\ CH_2(OCH_3)_2 + 0{\cdot}3\ HCl. \quad k' = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}.$$

2. Versuch.

$$0{\cdot}3\ CH_2(OCH_3)_2 + 0{\cdot}15\ HCl. \quad k' = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-4}.$$

Die Titration des gebildeten Formaldehyds wurde durch Überführung in Hexamethylentetramin und Rückmessung des überschüssigen Ammoniaks mit Salzsäure vorgenommen[1]). Berücksichtigt man, dass das Urotropin bei dem gewählten Titrierexponenten wie eine einsäurige Base wirkt, so entsprechen einem Ammoniak zwei Formaldehyde.

In den Tabellen*) bedeuten:

$t_2 - t_1$ die Zeitdifferenz in Minuten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Analysen;

I die Menge an 0·25 norm. NH_3, ausgedrückt in Kubikzentimeter 0·1 norm. NH_3, die zu 20 ccm des Reaktionsgemisches zur Überführung des gebildeten Aldehyds in Urotropin zugefügt wurden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde durch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch die Alkalischmachung der Analysenprobe wird gleichzeitig die Hydrolyse des noch vorhandenen Acetals aufgehalten, das System also „fixiert“;

II die Menge des unter I genannten Ammoniaks abzüglich des für die Neutralisation der Katalysatorsäure verbrauchten Ammoniaks;

III der Verbrauch an 0·1 norm. HCl bei der Rücktitrierung. Es wurde mit dem Titrierexponenten[2]) **3·1** und mit Dimethylaminoazobenzol als Indikator gearbeitet;

IV die Differenz II—III, ein Mass für den gebildeten Formaldehyd;

---

[1]) Siehe L. Legler, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1333 (1883); G. Lösekann, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1565 (1889); W. Eschweiler, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1929 (1889) und Ann. d. Chemie **258**, 95 (1890).

*) Hier wie an den anderen mit einem Sternchen bezeichneten Stellen ist Bezug auf die Tabellen des Manuskriptes (s. Fussnote 1, S. 290) genommen. (Bemerkung bei der Korr.)

[2]) Siehe hierüber N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen in Ahrens-Herz, Sammlung chem. Vorträge **21**, 1 (1914).

y die aus IV berechnete Formaldehydkonzentration in Molen pro Liter, oder die Umsatzvariable der Reaktion (2);

$(a - y)$ das noch nicht in Aldehyd umgewandelte Acetal;

k' die nach der Formel

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - y_1}{a - y_2} \qquad (4)$$

berechnete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

Die beiden Messungen zeigen, dass die Reaktion der Aldehydbildung aus Acetal eine solche erster Ordnung, und dass die Geschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist.

Die gewählte Analysenmethode ist — namentlich wenn wenig Formaldehyd vorliegt — nach den übereinstimmenden Aussagen ihrer Nachprüfer nur wenig genau. In den beiden folgenden Messungen wurde der Formaldehyd durch Überführung in Ameisensäure, die titriert wurde, bestimmt.

3. Versuch.

$0{\cdot}3\ CH_2(OCH_3)_2 + 0{\cdot}3\ HCl.\quad k' = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}.$

4. Versuch.

$0{\cdot}3\ CH_2(OCH_3)_2 + 0{\cdot}15\ HCl.\quad k' = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}.$

Allein aus der besseren Konstanz*) von k' in den beiden Versuchen ergibt sich, dass die Oxydationsmethode[1]) besser ist als die Urotropinmethode der vorhergehenden Versuche.

Zur Messung der Geschwindigkeit*) wurden 20 ccm Probe zunächst mit 0·3 norm. $NaOH$ und Phenolphtalein als Indikator neutralisiert, und dadurch unter einem die Acetalverseifung zum Stillstand gebracht. Die derart austitrierten Proben wurden sodann mit der unter I angeführten Menge 0·1 norm. $NaOH$ und mit 1—1·5 ccm Perhydrol versetzt und zur Beendigung der Oxydation des Aldehyds durch fünf Minuten am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Lauge mit der unter II angeführten Menge 0·1 norm. HCl

[1]) Vgl. über dieselbe O. Blank und H. Finkenbeiner, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2979 (1898); **32**, 2141 (1899) und **39**, 1326 (1906); W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 13 (1905); J. K. Haywood und B. H. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1183 (1905); L. Robin, Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**, 400 (1907); E. Rust, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 138 (1906); N. Schoorl, Pharm. Weekbl. **43**, 1155 (1906).

zurückgemessen. Die Differenz I — II = III entspricht der Menge der aus dem Aldehyd gebildeten Ameisensäure. Die übrigen Spalten haben die nämliche Bedeutung wie vorhin.

Um aus den k' die Konstante k_s der sauren Verseifung zu erhalten, ist noch mit 2·3025 zu multiplizieren und durch die jeweilige Konzentration der Katalysatorsäure zu dividieren. Die Versuche 3 und 4 ergeben für das Methylal übereinstimmend:

$$k_s = 0{\cdot}00153.$$

M. Delépine hat nach der jodometrischen Methode von G. Romijn[1] und der Hydroxylaminmethode von A. Brochet und R. Cambier[2] und bei einer Temperatur zwischen 14° und 17° gearbeitet. Aus seinem Versuch mit 0·5 norm. HCl und 128 H_2O auf ein Methylal berechnet sich in unseren Einheiten im Mittel $k_s = 0{\cdot}00074$. Die Temperaturabhängigkeit unserer Reaktion ist also die in der Regel zu beobachtende: Verdopplung der Geschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10°.

2. Äthylal, Diäthylformal oder Diäthoxymethan.

Darstellung. Sie erfolgte nach den Angaben von L. Pratesi[3]. Aus 20 g Trioxymethylen wurden ungefähr 10 g $CH_2(OC_2H_5)_2$ vom Siedepunkte 85—88° erhalten.

Saure Verseifung. Sie geht wesentlich rascher als die des Methylals, weshalb in etwas weniger sauren Lösungen gemessen wurde. Die Analysenmethode war ganz die gleiche, wie sie bei den Versuchen 3 und 4 gehandhabt wurde.

5. Versuch.

$$0{\cdot}2\ CH_2(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}2\ HCl. \quad k' = 8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}.$$

6. Versuch.

$$0{\cdot}2\ CH_2(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}2\ HCl. \quad k' = 8{\cdot}7 \cdot 10^{-4}.$$

7. Versuch.

$$0{\cdot}2\ CH_2(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}1\ HCl. \quad k' = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-4}.$$

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 18 (1897).

[2] Compt. rend. **120**, 449 (1895); eine Zusammenstellung aller Methoden in G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden **4**, 6. Aufl., S. 654, Berlin (1911).

[3] Gazz. Chim. **13**, 313 (1885); Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie 852 (1883).

Die Versuche 5 und 6 einerseits, 7 andererseits zeigen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der Katalysatorsäure. Als Mittel aus allen drei Versuchen ergibt sich:

$$k_s = 0{\cdot}00936.$$

Mithin hydrolysiert das Äthylacetal rund sechsmal so rasch als das Methylacetal des Formaldehyds.

3. Diäthylacetal oder *αα*-Diäthoxyäthan.

Darstellung. Sie wurde nach E. Fischer und G. Giebe[1]) vorgenommen. Die Ausbeute war keine sehr gute und der Reinheitsgrad des Produkts anscheinend nicht hervorragend. Wir haben uns mit diesem Präparat begnügt, weil auch die Analysenmethode nur annähernde Resultate zur Verfügung stellte. Es kam uns zunächst nur darauf an, Orientierungswerte für die Geschwindigkeit zu erhalten, für welche Zwecke uns das Präparat hinreichend rein erschien.

Saure Verseifung. Sie erfolgt mit einer solchen Geschwindigkeit, dass nur sehr verdünnte Salzsäure in Anwendung kommen konnte. Die Analyse wurde unter der Voraussetzung, dass nur der freie Aldehyd und nicht seine Acetale eine Bisulfitverbindung geben, nach der jodometrischen Methode von M. Ripper[2]), die vor kurzem erst wieder von H. Hammarsten[3]) benutzt wurde, vorgenommen.

Der Gang der Untersuchungen war der folgende: 20 ccm des Reaktionsgemisches wurden mit der der vorhandenen Salzsäure äquivalenten Menge 0·002 norm. Natronlauge versetzt und derart das reagierende System fixiert. Hierauf wurde eine gemessene, überschüssige Menge von 0·2 norm. $NaHSO_3$ hinzugefügt — ihr Wirkungswert in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung findet sich unter I angeführt — und der Überschuss an Bisulfit nach fünf Minuten Zuwarten mit der unter II angeführten Menge 0·1 norm. Jodlösung zurückgemessen. Die Differenz I — II = III entspricht dem gebildeten Aldehyd. Bei der Berechnung der Konzentration y des Aldehyds ist zu berücksichtigen, dass einem Mol Aldehyd zwei Atome Jod entsprechen.

Die Resultate sind aus mehrfachen Gründen nur approximative. Die Aldehyde reagieren mit dem Bisulfit zwar rascher als die Ketone[4]), doch braucht die Reaktion auch bei grösserem Bisulfitüberschuss merk-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3053 (1897).

[2]) Monatsh. f. Chemie **21**, 1079 (1900).

[3]) Lieb. Ann. **420**, 262 (1920).

[4]) Vgl. A. Jolles, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1306 (1906).

liche Zeit. Ripper lässt der Reaktion zu ihrem Ablauf 1/4 Stunde Zeit. Während derselben vermag aber in unserem Falle das noch vorhandene Acetal, das sehr rasch sauer verseift, in der durch das Bisulfit azidifizierten Lösung weiter zu hydrolisieren. Um beiden Fehlerquellen zu begegnen, haben wir nur fünf Minuten zugewartet. Um das Analysenverfahren auf eine exakte Basis zu bringen, wäre es notwendig, vorerst die Dynamik und Statik des Aldehyd-Bisulfit-Gleichgewichts[1]) zu untersuchen. Überdies ist auch die Reaktion zwischen schwefliger Säure und Jod keine glatte[2]). Aus allen diesen Gründen konnten wir uns mit den erzielten Resultaten zufrieden geben.

In unseren Reaktionsgemischen waren 0·1 Mole Acetal pro Liter gelöst. Um der Unreinheit des Präparats sowie der Empirie der Analysenmethode Rechnung zu tragen, wurde jedoch als Anfangskonzentration $a = 0{\cdot}0697$ die Menge des Aldehyds genommen, die durch Analyse nach vollständigem Ablauf vorgefunden wurde. Weil die Reaktion sehr rasch verläuft, war es ein leichtes, diesen Grenzwert zu ermitteln.

8. Versuch.

$$0{\cdot}0697\ CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}001\ HCl.$$

$t_2 - t_1$	I	II	III	y	$a - y$	k'
—	28·67	21·31	7·36	0·0184	0·0513	—
8	28·67	12·81	15·86	0·0396	0·0301	0·029
5	28·67	9·46	19·21	0·0480	0·0217	0·028
7	28·67	7·07	21·60	0·0540	0·0157	0·020
16	28·67	4·54	24·13	0·0603	0·0094	0·014
					Mittel:	0·023

9. Versuch.

$$0{\cdot}0697\ CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}001\ HCl. \quad k' = 0{\cdot}024.$$

10. Versuch.

$$0{\cdot}0697\ CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}0005\ HCl. \quad k' = 0{\cdot}0098.$$

Der Vergleich der Konstante des letzten Versuchs mit den der beiden vorhergehenden zeigt die Proportionalität der Verseifungsgeschwindigkeit mit der Salzsäurekonzentration. Als Mittel aus allen

1) Vgl. W. Kerp, Arb. Kais. Ges. Amtes **21**, 180 und 372 (1904).

2) Vgl. H. Beckurts und O. Lüning, Massanalyse, S. 305, Braunschweig (1913).

drei Messungen ergibt sich für die Konstante der sauren Verseifung:

$$k_s = 50$$

der Grössenordnung nach als sichergestellt.

Das Äthylacetal des Acetaldehyds hydrolysiert demnach rund 5000 mal rascher als das des Formaldehyds.

4. Methylenglykoldiacetat oder Methylendiacetat.

Darstellung. Wir hielten uns bei der Darstellung im wesentlichen an die Angaben von R. Wegscheider und E. Späth[1]). Ein reines Präparat erhielten wir durch Destillation im Vakuum. Aus 20 g Trioxymethylen und 120 g Acetanhydrid bekamen wir nach wiederholter Refraktionierung 21 g des Diacetats, welche bei 12 mm zwischen 62° und 65° übergingen.

Zur Prüfung auf Reinheit wurde die Zahl der verseifbaren Gruppen in der Weise bestimmt, dass eine gewogene Probe des Präparats mit einem Überschuss an Barytlauge in der Kälte — zur Vermeidung eines Umsatzes nach der Cannizzaroschen Reaktion[2]) — durch einige Zeit stehen gelassen und der Überschuss an Baryt mit Salzsäure und Phenolphtalein zurückgemessen wurde. Aus der Analyse berechnete sich pro Molgewicht 1·983 für die Zahl der verseifbaren Gruppen. Unser Präparat war nach diesem Analysenausfall als rein anzusehen.

Saure Verseifung. Die Berechnung der Konstanten erfolgte aus der Menge der gebildeten Essigsäure oder dem „Gesamtumsatz“ $u = x + y$, wo x die Umsatzvariable der Reaktion (1) und y die der Reaktion (2) bedeutet. Zur Analyse wurden 20 ccm des Reaktionsgemisches mit Baryt und Phenolphtalein titriert. Der in 0·1 norm. Baryt angegebene Verbrauch findet sich in den Tabellen*) unter I. Zieht man hiervon den auf die Katalysatorsäure entfallenden Anteil ab und rechnet auf Grammäquivalente pro Liter um, so erhält man das u. Dann bedeutet $(a-u)_{ae}$ die in Äquivalenten gerechnete Konzentration des Acetals oder die Konzentration der verseifbaren Gruppen. Aus den laufenden Werten von $(a-u)_{ae}$ wurde die monomolekulare Konstante

[1]) Monatsh. f. Chemie **30**, 825 (1909); **36**, 29 (1915).

[2]) Vgl. O. Loew, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 270 (1888); H. und A. Euler, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2551 (1905).

$$k'_{ae} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{(a-u_1)_{ae}}{(a-u_2)_{ae}} \tag{5}$$

berechnet, die sich als sehr gut konstant erwies.

11. Versuch.

$0{\cdot}1\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}1\ HCl.\quad k'_{ae} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}.$

Bei den beiden folgenden Versuchen wurden 25 ccm titriert.

12. Versuch.

$0{\cdot}1\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}1\ HCl.\quad k'_{ae} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}.$

13. Versuch.

$0{\cdot}1\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}05\ HCl.\quad k'_{ae} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}.$

Als ein weniger reines Präparat zu den Messungen benutzt wurde, wurden die ersten Konstanten höher gefunden. Es ist dies auf den Gehalt an Essigsäureanhydrid zurückzuführen, das rascher hydrolysiert als das Methylendiacetat. Die folgenden Konstanten waren aber die gleichen wie die der vorstehenden Versuche. Auf einen geringen Gehalt an Anhydrid ist offensichtlich auch der etwas höhere erste Wert des Versuchs 11 zurückzuführen*). Er wurde bei der Berechnung des Mittels weggelassen.

Die Geschwindigkeit ist sehr genau der Katalysatorsäure proportional, die Reproduzierbarkeit der Versuche eine ausgezeichnete. Die Reaktion der Hydrolyse läuft fast vollständig ab, denn nach einigen Tagen war ein Endtiter erreicht, der innerhalb der Versuchsfehler der vollkommenen Verseifung gleich kam.

Reduziert man k_{ae} auf die Konzentration Eins der Katalysatorsäure, so geben die drei Versuche für die Konstante der sauren Verseifung übereinstimmend:

$$\mathbf{k_s = 0{\cdot}00805.}$$

Alkalische Verseifung. Mit 0·1 norm. $NaOH$ reagiert das Methylendiacetat derart rasch, dass die Geschwindigkeit nicht zu messen ist. In einer mit Bikarbonat versetzten Sodalösung verlief die Reaktion genügend langsam[1]). In den folgenden drei Versuchen wurden Soda und Acetal in äquivalenten Mengen genommen und die Kon-

---

[1]) Über die Messung der Verseifungen in Sodalösungen und über die Titrationsmethode siehe A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chemie **40**, 363 (1919).

stante k_{ae} nach der Formel berechnet:

$$k_{ae} = \frac{1}{t_2 - t_1}\left\{(a+c)\left[\frac{1}{a-u_2} - \frac{1}{a-u_1}\right] - \ln\frac{a-u_1}{a-u_2}\right\}, \qquad (6)$$

wo $(a - u)$ die laufende Konzentration der Soda und der verseifbaren Gruppen und c die Anfangskonzentration des Bikarbonats bedeutet. In den Tabellen befindet sich unter I der Verbrauch an 0·1 norm. HCl bei der Titration des Karbonats zu Bikarbonat. Zur Titration wurden beim 14. Versuch 50 ccm, bei den beiden folgenden Versuchen 100 ccm des Reaktionsgemisches verwendet.

14. Versuch.

$0{\cdot}05\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}1\ Na_2CO_3 + 0{\cdot}1\ NaHCO_3.$

$t_2 - t_1$	I	$(a-u)_{ae}$	$100\,k_{ae}$
—	45·7	0·0914	—
9	34·1	0·0682	5·0
7	28·7	0·0574	5·4
8	23·9	0·0478	6·5
11	19·5	0·0390	6·7
15	15·4	0·0308	7·5
25	11·5	0·0230	7·6
40	7·6	0·0152	10·1
50	5·5	0·0110	10·4

15. Versuch.

$0{\cdot}025\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}05\ Na_2CO_3 + 0{\cdot}05\ NaHCO_3$

$t_2 - t_1$	I	$(a-u)_{ae}$	$100\,k_{ae}$
—	43·0	0·0430	—
5	37·0	0·0370	4·5
6	31·6	0·0316	5·1
5	28·0	0·0280	5·7
11	22·7	0·0227	5·7
17	17·3	0·0173	6·5
21	13·3	0·0133	7·0
28	10·0	0·0100	7·8
51	6·9	0·0069	8·1

Die unter der Voraussetzung der Proportionalität zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Alkalität berechneten Koeffizienten k_{ae} sind nicht konstant, sondern zeigen einen deutlichen Anstieg mit fortschreitender Reaktion. Ferner ist zu ersehen, dass k_{ae} um so kleiner und der Anstieg um so geringer ist, je langsamer die Ver-

16. Versuch.

$$0{\cdot}025\, CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}05\, Na_2CO_3 + 0{\cdot}1\, NaHCO_3.$$

$t_2 - t_1$	I	$(a-u)_{ae}$	$100\, k_{ae}$
—	44·6	0·0446	—
5	41·4	0·0414	3·7
10	35·9	0·0359	4·1
13	30·3	0·0303	4·6
17	25·1	0·0251	4·9
26	19·6	0·0196	5·5
32	15·5	0·0155	5·6
53	11·2	0·0112	6·4
79	7·8	0·0078	6·9

seifung verläuft. Das zeigen nicht nur die vorstehenden, sondern auch die übrigen Versuche, die wir anstellten und von deren Widergabe wir aus Gründen der Raumersparnis absehen.

Es war daher zu versuchen, ob nicht durch Anwendung eines weniger alkalischen Puffers als Karbonat-Bikarbonat, also durch weitere Verlangsamung der Verseifung, die Konstanz von k_{ae} zu erreichen sei.

Zu diesem Behufe verwendeten wir in den folgenden Versuchen einen Borat-Borsäure-Puffer in Form von Borax. Zur Analyse wurden die Proben des Reaktionsgemisches mit Glycerin oder Mannit versetzt und die vorhandene bzw. durch Verseifung gebildete Borsäure als Glycerinborsäure bzw. Mannitborsäure in bekannter Weise mit 0·1 norm. Baryt und Phenolphtalein als Indikator titriert. Durch Zufügung des Glycerins oder Mannits und die damit verbundene Umwandlung der schwachen Borsäure (Konstante $6{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$) in die viel stärkere Komplexsäure [Konstante der Mannitborsäure[1] $8{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$] wird gleichzeitig die alkalische Verseifung gebremst, das System also fixiert.

Bei unseren ersten Versuchen benutzten wir Glycerin, das eine Kriegsware und unrein war und bei der Neutralisation graue Farbentöne gab, die das Erkennen des Titrationsendpunktes erschwerten. In der Folge benutzten wir dann Mannit, der der Institutssammlung entnommen und ausgezeichnet rein war. Wir verzichten auf die Wiedergabe der Glycerinversuche, wollen aber bemerken, dass ihr Ergebnis das gleiche, wenn auch weniger sicher war, als das des folgenden Mannitversuches.

[1] W. D. Treadwell und L. Weiss, Helv. Chim Acta 3, 433, (1920).

17. Versuch.

$$0{\cdot}05\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}1\ Na_2B_4O_7$$

oder

$$0{\cdot}05\ CH_2(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}2\ NaBO_2 + 0{\cdot}2\ HBO_2.$$

$t_2 - t_1$	I	u	$(a-u)_{ae}$	$b-u$	$100\,k_{ae}$
—	41·77	0·00885	0·09115	0·1912	—
12	44·58	0·02290	0·07710	0·1771	1·55
19	47·76	0·03880	0·06120	0·1612	1·66
21	50·24	0·05120	0·04880	0·1488	1·72
28	52·55	0·06275	0·03725	0·1373	1·74
36	54·42	0·07210	0·02790	0·1279	1·62
65	56·63	0·08315	0·01685	0·1169	1·77
100	58·20	0·09100	0·00900	0·1090	1·60
					Mittel: 1·67

Es bedeuten I der Verbrauch an 0·1 norm. $Ba(OH)_2$ pro 20 ccm Analysenprobe, u der hieraus berechnete Gesamtumsatz, $(a-u)_{ae}$ die laufende Konzentration der verseifbaren Gruppen und $b-u$ die des Borats $NaBO_2$. Die Berechnung der Koeffizienten erfolgte nach der Formel[1])

$$k_{ae} = \frac{1}{(t_2-t_1)(b-a)}\left\{(a+c)\ln\frac{a-u_1}{a-u_2} - (b+c)\ln\frac{b-u_1}{b-u_2}\right\} \qquad (7)$$

mit den speziellen Werten $a = 0{\cdot}1$, $b = 0{\cdot}2$ und $c = 0{\cdot}2$.

Obgleich sich das u als ziemlich kleine Differenz zweier Zahlen berechnet, ist das Messergebnis sicher, weil die Titration, die mit Hilfe einer Vergleichsfärbung und dem bestimmten Titrierexponenten 8·4 durchgeführt wurde, genau ist.

Die Koeffizienten k_{ae} sind gut konstant. Aus ihrem Mittelwert berechnet sich für $[OH'] = 1$ die Konstante der alkalischen Verseifung des Methylendiacetats:

$$\mathbf{k_a = 1100.}$$

Wir wollen noch bemerken, dass bei den von uns gewählten Alkalitäten die Cannizzarosche Reaktion

$$2\,CH_2O + NaOH \longrightarrow CH_3OH + HCOONa,$$

deren Verlauf unsere Messergebnisse beeinflussen würde, innerhalb der Zeit unserer Versuche zu keinem merklichen Ausmasse verläuft. Es

[1]) Über die entsprechenden Differentialgleichungen siehe A. Skrabal und E. Singer, loc. cit.

ergibt sich dies einerseits rechnerisch aus den kinetischen Messungen dieser Reaktion durch die beiden Euler, andererseits aber aus direkten Versuchen an Formaldehyd-Sodalösungen, die wir vorsichtshalber — um ganz sicher zu gehen — ad hoc anstellten. In unseren Reaktionsgemischen geht also lediglich die Acetalverseifung als alkaliverbrauchender Vorgang vor sich.

5. Äthylidenglykoldiacetat oder Äthylidendiacetat.

Darstellung. Sie wurde nach den Angaben von R. Wegscheider und E. Späth vorgenommen. Ebenso wie beim Methylendiacetat erhielten wir bessere Ausbeuten nur dann, wenn wir absolutes Essigsäureanhydrid verwendeten, das wir nach der Vorschrift von K. J. P. Orton und M. Jones[1]) durch Fraktionierung der Handelsware gewannen. Als wir im Anschluss an unsere Erfahrungen beim Methylendiacetat versuchten, die Reinigung durch Vakuumdestillation vorzunehmen, erhielten wir schlechte Ausbeuten. Nachträglich fanden wir diese Sachlage im Einklang mit dem Verfahren der Soc. Chim. des Usines du Rhône[2]), die Äthylidenacetat zur Spaltung in Acetanhydrid und Acetaldehyd unterhalb des Siedepunktes im Vakuum mit Schwefelsäure erhitzt. Wir reinigten daher unser Produkt durch wiederholte Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Saure Verseifung. Sie wurde genau so vorgenommen wie die des Methylendiacetats. Zur Analyse wurden 20 ccm Probe mit Baryt und Phenolphtalein titriert. Der Verbrauch, auf 0·1 norm. $Ba(OH)_2$ umgerechnet, findet sich unter I*). Die Berechnung der Konstante erfolgte nach Formel (5).

18. Versuch.

$$0{\cdot}1\ CH_3CH(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}1\ HCl. \quad k_{ae} = 2{\cdot}85 \cdot 10^{-4}.$$

19. Versuch.

$$0{\cdot}1\ CH_3CH(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}5\ HCl. \quad k_{ae} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}.$$

Die ersten zu hohen Werte*) von k_{ae} sind wieder auf eine geringe Verunreinigung des Präparates durch Acetanhydrid zurückzuführen. Sie wurden bei der Berechnung des Mittels weggelassen. Die beiden Versuche zeigen die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Azi-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 1720 (1912).

[2]) Brit. Patent 8810.

dität. Als Mittel aus ihnen folgt für die Konstante der sauren Verseifung:

$$k_s = 0{\cdot}00650.$$

Alkalische Verseifung. Wie beim Methylendiacetat wurde auch das Äthylidendiacetat mit Natriumkarbonat verseift, nur brauchte hier die Verseifung nicht durch Bikarbonat gebremst zu werden. Zur Titration gelangten 50 ccm, der Verbrauch an 0·1 norm. HCl findet sich unter I*). Die Berechnung der Konstanten k_{ae} erfolgte nach Formel (6), unter Einsetzung der speziellen Werte $b = a = 0{\cdot}1$ und $c = 0$. Von den angestellten Versuchen geben wir den folgenden wieder.

20. Versuch.

$$0{\cdot}05\ CH_3CH(OCOCH_3)_2 + 0{\cdot}1\ Na_2CO_3. \quad k_{ae} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}.$$

Die Koeffizienten k_{ae} zeigen — zum Unterschied von der Sodaverseifung des Methylendiacetats — keinen merklichen Anstieg, sondern Konstanz. Der Gehalt an verunreinigendem Acetanhydrid macht sich in den Anfangswerten von k_{ae} darum nicht geltend, weil dieses Säureanhydrid in der Sodalösung sehr wahrscheinlich ausserordentlich rasch verseift und im Zeitpunkt der ersten Probeentnahme bereits verschwunden sein dürfte.

Berechnet man aus dem k_{ae} die Konstante der Verseifung für $[OH'] = 1$ unter Benutzung von $6 \cdot 10^{-11}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, so ergibt sich:

$$k_a = 96.$$

Das Acetat des Methylenglykols verseift somit alkalisch rund zehnmal so rasch als das des Äthylidenglykols.

6. Diskussion der Messungen.

Aus den gemessenen Konstanten k lassen sich Schlüsse auf die Konstanten k_1 und k_2 der Stufenfolge (Reaktionsgleichungen 1 und 2) ziehen. Hinsichtlich dieser Schlüsse ist folgendes zu sagen:

1. Die Konstanten der sauren Verseifung der Alkylacetale wurden aus dem gebildeten Aldehyd oder der Umsatzvariablen y der Reaktion (2) berechnet. Sie erwiesen sich als tatsächlich konstant, was nur dann der Fall sein kann, wenn eine der Konstanten der Stufenfolge sehr gross gegenüber der anderen ist.

Somit ist k_1 entweder sehr gross oder sehr klein gegenüber k_2. Im ersten Falle würde die Hydrolyse des Halbacetals zu Aldehyd, im

zweiten Falle die des Vollacetals zu Halbacetal, das seinerseits mit überragender Geschwindigkeit in Aldehyd übergeht, gemessen worden sein. Wenn der erste Fall zutreffen würde, so wäre es — weil die Aldehydbildung im alkalischen Medium steht — ein leichtes, durch Ansäuern und nachherige Alkalisierung der wässerigen Lösung des Vollacetals dieses fast restlos in das Halbacetal überzuführen und das Halbacetal auf diese Weise durch hälftige Hydrolyse zu gewinnen.

Das scheint nun nicht möglich zu sein, die Halbacetale sind nach allen bisherigen Erfahrungen der präparativen Chemie „meist schwer zu fassen“[1]. Eine — soweit wir sehen die einzige — Angabe in der Literatur betrifft das Acetaldehydäthylhalbacetal[2], die daher der Überprüfung bedürftig ist. Eine sichtliche Ausnahme machen die im Alkyl gechlorten (gebromten) Aldehyde, wie das Chloral, von welchem das Halbacetal sichergestellt ist, das aber auch hinsichtlich seines Gesamtverhaltens gegenüber den Aldehyden im allgemeinen eine Sonderstellung einnimmt.

Es ist somit mehr als wahrscheinlich, dass k_1 klein gegenüber k_2 ist, und dass die gemessene Konstante k die Geschwindigkeit k_1 ist, mit welcher das Vollacetal zu dem Halbacetal reagiert, welch letzteres mit überlegener Geschwindigkeit zu Aldehyd sich umsetzt.

2. Die Konstanten k_{ae} der sauren Verseifung der Acylacetale wurden aus dem Gesamtumsatz $u = x + y$, wo x die Umsatzvariable der Reaktion (1) und y die der Reaktion (2) ist, berechnet und erwiesen sich wirklich als konstant. Dann liegen zwei Möglichkeiten vor.

a) Die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten k_{ae} sind in aller Strenge nur in dem singulären Falle, dass $k_1 = 2k_2 = 2k_{ae}$ ist, konstant.

b) Während des Hauptteiles des Reaktionsablaufes ist aber k_{ae} auch dann konstant, wenn k_1 sehr klein gegenüber k_2 ist. Die „Konstante“ k_{ae} beginnt dann mit einem Werte, welcher sehr bald auf das doppelte des Anfangswertes ansteigt, um nachher während des folgenden Hauptteiles der Reaktion konstant zu bleiben. Das konstante k_{ae} ist gleich dem Koeffizienten k_1 der ersten der beiden Stufenreaktionen.

Würde der Fall a) zutreffend sein, so wäre es möglich, durch

[1] V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, 2. Auflage I, 2, Seite 62, (Leipzig 1913).

[2] A. Rénard, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 132 (1875).

Neutralisierung der sauren Lösung bis zur Azidität des „Verseifungsminimums“ — weil das Acylacetal rascher alkalisch als sauer verseift, so liegt das Verseifungsminimum in der Nähe des Neutralpunktes, aber auf der sauren Seite desselben — das Zwischenprodukt, das Halbacetal, festzuhalten und aus der Lösung zu isolieren. Würde man diese Operation im geeignetsten Zeitpunkte[1]) vornehmen, so würde es bei dem Konstantenverhältnis $k_1 : k_2 = 2$ gelingen müssen, das Halbacetal in 50%iger Ausbeute[1]) aus dem Vollacetal zu gewinnen. Dass dies noch nicht gelungen ist, dass sich die Acylhalbacetale noch nicht darstellen liessen, spricht gegen $k_1 = 2k_2$.

Der Fall b) hat somit die Wahrscheinlichkeit für sich. Die gemessene Konstante k_{ae} wäre also gleich der Geschwindigkeit k_1 der Bildung des Halbacetal aus dem Vollacetal. Das Halbacetal reagiert mit einer Geschwindigkeit k_2 zu Aldehyd, die gegenüber k_1 sehr gross ist.

3. Genau so erledigen sich die Messungen der alkalischen Verseifung der Acylacetale, bei welchen sich k_{ae} als konstant erwies (Methylendiacetat in Borat-Borsäure und Äthylidendiacetat in Karbonat). Auch hier haben die Relationen $k_{ae} = k_1$ und $k_2 \gg k_1$ die Wahrscheinlichkeit für sich.

4. Die Diskussion der sauren Verseifung der Alkylacetale lässt die Möglichkeiten $k_1 \gg k_2$ und $k_1 \ll k_2$, die der sauren und alkalischen Verseifung der Acylacetale die Möglichkeiten $k_1 = 2k_2$ und $k_1 \ll k_2$ offen. Nun ist nicht anzunehmen, dass die Verseifung der Alkylacetale einerseits, der Acylacetale andererseits hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der Stufenfolge ganz ohne Zusammenhang sind. Ein solcher Zusammenhang ist im Hinblick auf die Gleichheit des molekularen Aufbaus beider Acetale und die Analogie zwischen Alkyl und Acyl[2]) vielmehr sehr wahrscheinlich. Gibt man aber diesen Zusammenhang zu, so ist mit dem Verhalten beider Acetale bei der Verseifung nur die Relation $k_1 \ll k_2$ verträglich.

Überdies wird diese Beziehung gestützt durch die direkten Beobachtungen, die an den Kohlensäureestern[3]) gemacht worden sind, welch letztere ebenso wie die Acetale zwei Alkoxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden haben.

5. Einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Stufen-

[1]) Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie **37**, 137 (1916).

[2]) Vgl. P. E. Verkade, Chem. Weekblad **11**, 754 (1914) und **15**, 203 (1918).

[3]) Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie **38**, 305 (1917).

folge als die bisher betrachteten Fälle gewähren die Messungen der alkalischen Verseifung der Acylacetale, wo das aus dem Gesamtumsatz berechnete k_{ae} sich als inkonstant erwies (Methylendiacetat in Karbonat-Bikarbonat). Ein Anstieg von k_{ae}, wie er tatsächlich zu beobachten ist, ist aus der Theorie der Stufenreaktion nur dann zu erwarten, wenn $k_1 : k_2 < 2$ ist. Eine Vorstellung über den Gang von k_{ae} verschafft man sich am raschesten, wenn man — wie dies R. Wegscheider[1]) zuerst getan — die Werte von k_{ae} für spezielle Werte des Konstantenverhältnisses $k_1 : k_2$ ausrechnet.

Vergleicht man auf diese Weise den beobachteten Gang von k_{ae} mit den Gängen, wie sie sich aus speziellen Werten $k_1 : k_2$ unter der Annahme, dass beide Reaktionen der Stufenfolge alkalische Verseifungen sind, für die aufeinanderfolgenden Werte von k_{ae} berechnen, so findet man für keinen der möglichen Werte von $k_1 : k_2$ Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Daraus folgt, dass die zweite Reaktion der Stufenfolge notwendig anderer Art sein muss als die erste, die eine alkalische Verseifung ist.

Der gleiche Schluss folgt mit ebensolcher Notwendigkeit aus der weiteren Beobachtung, dass der Gang von k_{ae} mit abnehmender Geschwindigkeit oder abnehmender Alkalität immer geringer wird und schliesslich bei entsprechend kleiner Geschwindigkeit ganz verschwindet, um einem konstanten k_{ae} Platz zu machen. Wäre die Stufenfolge nach beiden Reaktionen eine alkalische Verseifung, so müsste das Verhältnis $k_1 : k_2$ und damit der Gang von k_{ae} für alle Alkalitäten der gleiche sein.

Die Reaktion nach der zweiten Stufe ist somit keine alkalische Verseifung. Dass sie eine saure Verseifung ist, ist unwahrscheinlich und mit den Messergebnissen ebensowenig verträglich. Es bleibt dann nur mehr anzunehmen, dass die Reaktion nach der zweiten Stufe eine reine Wasserverseifung oder ein intramolekularer Vorgang ist, der in seiner Geschwindigkeit durch Wasserstoffion und Hydroxylion nicht beeinflusst wird.

Dafür sprechen einigermassen auch direkte Beobachtungen, die am Halbester der Kohlensäure gemacht worden sind. Das Natriumsalz des letzteren reagiert nämlich mit Wasser und ebenso mit Säuren und Laugen gleich unmessbar rasch zu Kohlensäure und Alkohol.

---

[1]) Monatsh. f. Chemie **36**, 471 (1915). Siehe auch A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chemie **41**, 374 (1920).

Im ersten Augenblick könnte man daran denken, die Versuche 14—16, bei welchen nach dem Ausfall unserer Überlegungen die Konstante k_2 der Wasserverseifung und das Produkt $[OH']k_1$ von gleicher Grössenordnung sein müssen, auf Grund der neuen Basis durchzurechnen. Man überzeugt sich aber alsbald, dass nunmehr die analytische Messmethode unzulänglich ist. Wenn nämlich die Reaktion der zweiten Verseifungsstufe eine Wasserverseifung ist, so lässt sie sich weder durch Verdünnung noch durch eine Veränderung der Wasserstoffionkonzentration aufhalten, das vorhandene Halbacetal wird bei der Titration ganz oder teilweise mitgenommen, und zwar zu einem Ausmasse, das mit der Menge des vorhandenen Halbacetals und der Raschheit, mit welcher man titriert, in unkontrollierbarer Weise wechselt.

Exakte Messungen lassen sich alsdann nur durchführen, wenn man die Bedingungen derart wählt, dass die laufende Konzentration des Halbacetals gegenüber der laufenden Konzentration der Essigsäure verschwindend klein ist. Das sind aber die Bedingungen, unter welchen k_{ae} *konstant* sein muss.

Hingegen ermöglichen die Versuche mit inkonstantem k_{ae} eine *ungefähre Schätzung der Wasserkonstante* k_2. Als Ergebnis dieser Schätzung folgt die Grössenordnung $k_2 = 0{\cdot}5$, entsprechend einer Halbwertszeit von rund einer Minute. Berücksichtigt man den Umstand, dass das Halbacetal zum Teil mittitriert wurde, so ergibt sich die Konstante k_2 etwas kleiner, die Halbwertszeit entsprechend grösser, der Grössenordnung nach aber nicht viel anders.

Der geschätzte Wert ist durchaus wahrscheinlich, denn er fällt in den Bereich der Hydrolysenkonstanten, die man bei den *Karbonsäureanhydriden* gefunden hat. Die für die Hydrolyse der Karbonsäureanhydride ermittelten Koeffizienten sind gleichfalls Konstante der *Wasserverseifung*.

6. Die Ergebnisse beim Methylendiacetat legen die Vermutung nahe, dass bei *allen Acetalen* die Reaktion der zweiten Stufe eine *Wasserverseifung* ist, und dass ferner bei den sauren Verseifungen $[H^{\cdot}]k_1$, bei den alkalischen $[OH']k_1$ in der Regel klein gegenüber der jeweiligen Konstante k_2 der Wasserverseifung ist. Der gegenüber der zweiten Reaktionsstufe relativ langsame Verlauf der ersten wäre somit dadurch bedingt, dass die beiden Vorgänge der Stufenfolge *ungleicher Art* sind.

Dafür spricht vor allem der Umstand, dass bei *Stoffen mit zwei reaktionsfähigen Gruppen*, die nach einer *Stufenfolge*

gleicher Art reagieren, bisher immer gefunden wurde, dass die Konstante der ersten Stufe mindestens doppelt so gross ist als die der zweiten[1]. Abweichungen von dieser Regel, wie sie vor allem bei den Äthern und Estern der Geminalkohole gefunden wurden, sind also ein Fingerzeig dafür, dass die beiden Reaktionen der Stufenfolge verschieden geartet und demnach miteinander nicht vergleichbar sind.

Wir kommen also zu dem Schlusse, dass die von uns gemessenen Konstanten die Geschwindigkeiten sind, mit welchen die Acetale nach der ersten Verseifungsstufe reagieren. Wir stellen diese Konstanten mit den Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung einer Anzahl von Estern zusammen:

	k_s	k_a
$CH(OCH_2CH_3)_3$ . .	70000·	—
$CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$.	50·	—
$CH_2(OCH_2CH_3)_2$ . .	0·00936	—
$CH_2(OCH_3)_2$ . . .	0·00153	—
$CH_2(OCOCH_3)_2$ . .	0·00805	1100
$CH_3CH(OCOCH_3)_2$.	0·00650	96
$(COOCH_3)_2$	0·0192	1700000
$HCOOCH_2CH_3$ . .	0·192	1080
$CH_3COOCH_2CH_3$ . .	0·00658	6·7

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, wie ausserordentlich verschieden die Geschwindigkeit der Hydrolyse der einzelnen Stoffe mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom ist.

7. Über die Verseifung der Äther.

Nach unseren Messungen zeigen die Alkylacetale zwar eine saure, aber keine merkliche alkalische Verseifung. Sie haben also Äthercharakter. Hieraus folgt, dass die den Acetalen zugrunde liegenden Orthoaldehyde und Orthoketone (wahrscheinlich auch die Orthoketene) Alkoholnatur haben. Sie gehören zu den Geminalkoholen oder — wie wir sie kurz nennen wollen[2] — zu den „Geminolen“. Wir wollen unterscheiden zwischen den Bigeminolen mit der charakteristischen zweiwertigen Gruppe $C(OH)_2$, den

---

[1] Siehe A. Skrabal und G. Muhry, Monatsh. f. Chemie **42**, 47 (1921).

[2] Nach einem Vorschlag von Prof. F. F tis.

Trigeminolen mit der einwertigen Gruppe $C(OH)_3$ und dem Quadrigeminol $C(OH)_4$. Diese Bezeichnung ist sachgemässer als die übliche. So trägt beispielsweise das einfachste Trigeminol $HC(OH)_3$ den Namen Orthoameisensäure mit Unrecht, denn wir kennen von dieser Säure kein Salz und ihre Alkylderivate haben nicht — wie man das von einer Säure erwarten muss — Estereigenschaften, sondern Äthernatur.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeit von Stoffen mit einer ungleichen Anzahl reaktionsfähiger Gruppen, so muss dieser Vergleich an den „Gruppenkonstanten"[1]) geschehen. Wir wollen die Gruppenkonstanten mit $\varkappa$ bezeichnen.

Die Gesetzmässigkeiten der sauren Ätherverseifung vermögen wir aus folgender Zusammenstellung herauszulesen.

Äther	$\varkappa_s$
$CH(OCH_2CH_3)_3$	23000
$CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$	25
$CH_2(OCH_2CH_3)_2$	0·00468
$CH_2(OCH_3)_2$	0·000765

1. Die Äther tertiärer Alkohole verseifen rascher als die der sekundären, die Äther der sekundären Alkohole verseifen wieder rascher als die der primären und die Äther der primären Alkohole rascher als die des „Uralkohols" CH_3OH.

Beispiele: Der Äthyläther des Bigeminols $CH_2(OH)_2$ verseift rascher als der Methyläther desselben Geminols. Der Äthyläther des sekundären Bigeminols $CH_3CH(OH)_2$ verseift rascher als der Äthyläther des primären Bigeminols $CH_2(OH)_2$.

2. Dass eine reaktionsfähige Gruppe unabhängig von der Gegenwart einer anderen, gleichen reaktionsfähigen Gruppe im Molekül reagiert, stellt einen Grenzfall vor. Im allgemeinen ist die Reaktionstendenz einer Gruppe um so grösser, je grösser die Zahl der übrigen, im Molekül noch vorhandenen gleichen Gruppen ist. Bei geminaler Bindung der reaktionsfähigen Gruppen ist eine besonders starke Beeinflussung zu erwarten. Dieser Satz, der sich bei den Estern bestätigt hat, trifft auch für die Ätherverseifung zu.

Beispiel: Der Äthyläther des sekundären Trigeminols $CH(OH)_3$

[1]) Vgl. A. Skrabal und G. Muhry, Monatsh. f. Chemie **42**, 50 (1921).

verseift sehr viel rascher — rund 1000 mal rascher — als der Äthyläther des sekundären Bigeminols $CH_3CH(OH)_2$.

Es ist ferner vorauszusehen, dass der Äthyläther des sekundären Bigeminols $CH_3CH(OH)_2$ seinerseits wieder sehr viel rascher verseift als der Äthyläther des sekundären Alkohols $(CH_3)_2CH(OH)$.

3. Die Geschwindigkeit der sauren Ätherverseifung ist im hohen Masse von der Natur des Alkohols abhängig.

Folgende Übersicht enthält die Äther der Methylhomologen der einfachsten (gesättigten) Alkohole und Geminole.

↑			
$C(OR)_4$			
$CH(OR)_3$	$CH_3C(OR)_3$		
$CH_2(OR)_2$	$CH_3CH(OR)_2$	$(CH_3)_2C(OR)_2$	
$CH_3(OR)$	$CH_3CH_2(OR)$	$(CH_3)_2CH(OR)$	$(CH_3)_3C(OR)$
→			

Auf Grund obiger Gesetzmässigkeiten werden wir voraussagen können, dass in den Vertikal- und Horizontalreihen die Geschwindigkeit der sauren Ätherhydrolyse im Sinne der Pfeile zunehmen wird. Wir haben vor, die bisher noch nicht gemessenen Äther dieser Übersicht baldigst zu untersuchen.

8. Über den Einfluss des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung.

Von den drei Stofftypen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff sind die Ester am besten untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen sind unter anderem folgende zwei Regeln hinzustellen:

1. Die Geschwindigkeit der Esterverseifung ist im hohen Masse von der Natur der Karbonsäure abhängig.

2. Die Geschwindigkeit der Esterverseifung ist nur sehr wenig abhängig von der Natur des Alkohols.

Die erste Regel ist durch experimentelles Material genügend belegt. Es liegen zahlreiche Messungen von Estern der verschiedenartigsten Karbonsäuren vor: Die Ester von starken und schwachen Karbonsäuren, Mono-, Di- und Trikarbonsäuren, von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen und aromatischen Karbonsäuren, Laktide und Laktone.

Die experimentelle Unterlage für die zweite Regel ist eine schwache. Durch die vorliegende Untersuchung erscheint sie wesentlich erweitert. In der nachstehenden Übersicht befinden sich die

Gruppenkonstanten der Verseifung der Essigsäureester für 25° der verschiedenartigsten Alkohole: Uralkohol, primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole (Phenole), einwertige und zweiwertige Alkohole und Bigeminole. Da Ester vorliegen, sind die Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung angegeben.

Essigsäureester	$\varkappa_s$	$\varkappa_a$
$CH_3 . O . COCH_3$	0·00680[1]	10·8[2]
$CH_3CH_2 . O . COCH_3$	0·00658[1]	6·7[2]
$CH_3CH_2CH_2 . O . COCH_3$	0·00680[1]	5·6[3]
$CH_3CH_2CH_2CH_2 . O . COCH_3$ . .	0·00660[1]	—
$(CH_3)_2CHCH_2 . O . COCH_3$	0·00550[3]	4·6[3]
$(CH_3)_2CH . O . COCH_3$	0·00370[1]	—
$C_6H_5 . O . COCH_3$	0·00400[4]	—
$(CH_2 . O . COCH_3)_2$	0·00485[1]	7·8[5]
$CH_2(CH_2 . O . COCH_3)_2$	0·00599[1]	—
$CH_2(O . COCH_3)_2$	0·00402	550
$CH_3CH(O . COCH_3)_2$	0·00325	48
$CH_2(O . CH_2CH_3)CH_2O . COCH_3$.	0·00465[6]	—

Vergleicht man diese Zusammenstellung mit der Tabelle der Hydrolyse der Äther oder mit einer Zusammenstellung der Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester desselben Alkohols mit verschiedenen Karbonsäuren, so findet man in der Tat relativ geringe Variationsfähigkeit der Werte von $\varkappa_s$ bzw. $\varkappa_a$, die Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester auch sehr verschiedener Alkohole (Geminole) sind nur wenig verschieden.

Grössere Unterschiede zeigen sich nur bei der alkalischen Verseifung. Die Übersicht lässt zwei Regeln erkennen:

1. Die alkalische Verseifungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge vom Uralkohol zum tertiären Alkohol ab. Das Methylacetat verseift rascher als das Äthylacetat, das Acetat des primären Bigeminols $CH_2(OH)_2$ verseift rascher als das des sekundären Bigeminols $CH_3CH(OH)_2$. Die Verhältnisse liegen hier also gerade entgegengesetzt wie bei der sauren Ätherverseifung.

[1] M. H. Palomaa, Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A. Tom. 4, Nr. 2 (1913).
[2] Als Mittel aus verschiedenen Messungen der Literatur.
[3] B. van Dijken, Rec. Trav. chim. **14**, 106 (1895).
[4] R. Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 389 (1894).
[5] Nach noch unveröffentlichten Messungen von G. Muhry aus unserem Institut.
[6] W. A. Drushel u. G. R. Bancroft, Am. Journ. of Science, Sill. [4] **44**, 371 (1917)

2. Die Reaktionstendenz nimmt wieder mit der Zahl der verseifbaren Gruppen im Molekül zu. Wenn die Acylgruppen des Diesters an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, so ist diese Zunahme gering (Äthylacetat und Athylenglykoldiacetat), sie ist bedeutend, wenn die Acylgruppen des Diesters geminal gebunden sind (Äthylacetat und Methylendiacetat).

Verschwindend sind die Unterschiede bei der sauren Verseifung. Hier muss man bei der Aufstellung von Regeln mit besonderer Vorsicht zu Werke gehen. Wie P. E. Verkade[1]) dargetan hat, sind Verseifungsversuche nicht gut reproduzierbar. Man soll daher nur Werte miteinander vergleichen, die von demselben Autor, zur selben Zeit, unter gleichen Versuchsbedingungen und nach derselben Methode erhalten worden sind. Bei Beobachtung dieser Vorsicht, namentlich unter Berücksichtigung der Messungen an den Estern anderer Säuren, wird man vielleicht schliessen dürfen, dass die saure Verseifungsgeschwindigkeit — ähnlich wie die alkalische, nur im geringeren Ausmasse — vom Uralkohol zum tertiären Alkohol abnimmt. Die Methylester verseifen nämlich häufig etwas rascher als die Äthylester.

Bei der Ameisensäure scheint das Gegenteil zuzutreffen, das Äthylformiat verseift sauer rascher als das Methylformiat. Das ist offenbar darauf zurückzuführen, dass die Alkylformiate ebensowohl Esternatur wie Äthernatur aufweisen[2]).

Eine Regel, betreffend die Geschwindigkeit der sauren Verseifung und Zahl der verseifbaren Gruppen im Molekül ist aus dem gegebenen Material nicht zu gewinnen.

Das Verhalten der Ester bei der Verseifung entspricht einem Kompromiss zwischen dem Verhalten der Äther und dem der Karbonsäureanhydride, aber weil gegenseitige Beeinflussung zwischen Alkyl und Acyl statthat, braucht das Ergebnis dieses Kompromisses durchaus nicht in der Mitte zu liegen. Das ergibt sich sehr deutlich aus dem Verhalten der Mischacetale. Palomaa[3]) hat Alkylacylacetale sauer verseift. Dem Vergleich mit der Geschwindigkeit der Reinacetale dient folgende Zusammenstellung:

	$CH_2(OCH_3)_2$	$CH_2(OCH_3)(OCOCH_3)$	$CH_2(OCOCH_3)_2$
k_s	0·00153	0·143	0·00805
	$CH_2(OC_2H_5)_2$	$CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$	$CH_2(OCOCH_3)_2$
k_s	0·00936	0·520	0·00805

[1]) Chem. Weekbl. **15**, 203 (1918).

[2]) A. Skrabal und O. Ringer, loc. cit. S. 44.

[3]) Loc. cit.

Die Mischacetale hydrolysieren demnach sehr viel rascher als die entsprechenden beiden Reinacetale. Das Studium der Mischacetalverseifung, mit welchem wir gegenwärtig beschäftigt sind, erscheint daher für die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung reaktionsfähiger Gruppen vielversprechend zu sein.

Die Kosten der vorliegenden Experimentalarbeit wurden zum Teil aus Mitteln bestritten, die ein in Holland weilender, ungenannt sein wollender Landsmann zur Verfügung stellt, um unbemittelten Studierenden der Chemie am Grazer Universitätsinstitut die Durchführung einer Doktordissertation zu ermöglichen. Unserem braven Landsmanne sei auch an dieser Stelle Dank gesagt. Es sei daran der Wunsch geknüpft, dass seine vorbildliche Tat, gleich einem Saatkristall in einer übersättigten Lösung, auslösende Wirkung haben möge.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

Grundzüge allgemeinen Geographie von Professor Dr. Alfred Philippson. Mit 55 Figuren und 2 Karten. I. Band VIII + 270 Seiten. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1921. Preis M. 48.—.

Philippsons Grundzüge der allgemeinen Geographie bedeuten eine Neuerscheinung auf dem Gebiete der geographischen Hochschullehrbücher. Der vorliegende erste Band kündigt als Zweck des Werkes an: Ein auf das wesentliche sich beschränkender, auf die Nachbarwissenschaften sich organisch aufbauender Führer für den Studierenden, für den Berufsgeographen eine didaktische Ergänzung der Lehrbücher von Wagner und Supan zu sein. Im Rahmen dieser Zielsetzung wird das Werk einem wirklichen Bedürfnis, und wie der erste Band schon zeigt, mit grossem didaktischem Geschick gerecht. Höchst angenehm berührt der knappe und doch klare, anschauliche und darum leicht fassliche Stil. Das didaktische Geschick des Verfassers verrät sich besonders in der Würdigung des historischen Momentes für das Verständnis gegenwärtiger Erkenntnisse.

Der erschienene erste Band macht mit den Haupttatsachen der Geschichte der Geographie, der mathematischen Geographie und der Atmosphärenkunde bekannt. Den Schluss bildet ein die Hauptquellen berücksichtigendes, stofflich geordnetes Literaturverzeichnis, sowie ein Register.

In der Einleitung gibt der Verfasser eine kurze, die Leitlinien der Entwicklung klar hervorhebende Geschichte der Geographie, in der richtigen Erkenntnis, dass sie den Schlüssel bildet zum Verständnis vom Wesen, vom Inhalt und von den Aufgaben dieser Wissenschaft. Entsprechend der wohl kaum auf Widerspruch stossenden Auffassung des Autors, dass die mathematische Geographie ihrer Arbeitsmethode nach als Hilfswissenschaft der Geographie zu bewerten ist, nimmt deren Darstellung nur etwa ein Fünftel des 247 Seiten starken Textes ein. Die getroffene Auslese aus diesem Gebiet ist vom didaktischen Standpunkte aus mustergültig. Die Resultate und Methoden exakter Messungen für die Erkenntnis der Grösse, Gestalt und des physikalischen Zustandes der Erde nehmen darin den ihnen gebührenden Raum ein. Auf die selbständige Darstellung der astronomischen Geographie ist verzichtet. Das Kapitel Orientierung auf der Erdoberfläche beschränkt sich auf das Nötigste; es wäre ihm jedoch eine Ergänzung nach der technischen Seite zu wünschen.

Den Hauptteil des Buches bildet die Atmosphärenkunde, die sowohl methodisch als auch verschiedentlich dem Inhalte nach originell ist. Diesem Teile ist auch eine Originalkarte der Wärmegürtel, sowie eine solche der Klimaprovinzen beigegeben.

Philippson gibt eine von der Hannschen abweichenden Definition vom Klima: „Darunter verstehen wir die für eine Stelle der Erdoberfläche wesentlichen (d. h. häufigeren, beständigeren und stärkeren Einfluss ausübenden) atmosphärischen Erscheinungen". „Die Mittelwerte sind Mittel zum Zweck, aber nicht der Zweck selbst, und können nicht als Inhalt der Begriffe Klima und Klimatologie aufgefasst werden". „Dieses Hilfsmittel hat nur beschränkten Wert und viele Mängel, deren man sich bewusst bleiben

muss, um gegebenenfalls auf die Einzelbeobachtungen, die allein die Tatsachen sind, zurückzugreifen". Von diesem Standpunkte aus, der vergleichsweise den Monatsmitteln grössere klimatische Bedeutung als den Jahresmitteln beimisst, ist auch die in manchem vom Herkömmlichen abweichende Einteilung der Erde in Wärmezonen verständlich. Im Gegensatz zu der Supanschen hält sie sich durchgängig an die Isothermen der extremen Monate als Grenzlinien. Als solche finden Verwendung die Isothermen des jeweils kältesten Monats von 24° (innerhalb dieser die Äquatorialzone), von 20° (innerhalb dieser die äusseren Tropenzonen), von 8° (innerhalb dieser die Subtropenzonen), sowie die 10° Isotherme des jeweils wärmsten Monats als Grenzlinie zwischen den gemässigten und den polaren Zonen. Diese Einteilung hat den Vorzug der Einheitlichkeit. Zugleich besitzt sie einen hohen methodischen Wert, insofern sich auf ihr organisch die Einteilung der Erde in Klimaprovinzen unter Berücksichtigung der aufgestellten Klimatypen aufbaut. Methodisch beachtenswert ist auch die Aufstellung von Regionen der Niederschlagshöhe und die von echt geographischem Geiste durchdrungene Übersicht der Erdoberfläche nach der jahreszeitlichen Verteilung der Niederschläge, wobei nicht wie bei Supan Prozentzahlen der Jahresmengen, sondern das Verhältnis der absoluten Niederschlagsmenge zur Temperatur als Einteilungsprinzip Verwendung findet. Den Schluss der Atmosphärenkunde bildet das Kapitel Klimaveränderungen, in welchem die neuesten Anschauungen über diesen interessanten Gegenstand vorgetragen und kritisch gewürdigt werden.

Die Ausstattung des Buches kann als gediegen bezeichnet werden. Reichere Illustrationen zum Text verbot die offenbar bestehende Absicht des Verlages seine Anschaffung erschwinglich zu machen. *F. L.*

Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie von Heinr. Biltz und Wilh. Biltz. Mit 26 Textfiguren. XII + 242 Seiten. Dritte und vierte Auflage. Leipzig, W. Engelmann. Preis geh. M. 16.—, geb. M. 24.—.

Die neue Auflage zeigt gegenüber den vorhergehenden keine Änderungen grundlegender Art. Einige Arbeitsvorschriften sind geändert, und besonders die Abschnitte über Heteropolysäuren und ihre Salze und über Metallammoniakverbindungen sind umgearbeitet bzw. erweitert worden. Das Buch, dem unbedingt ein erhebliches Verdienst um die eingehende Pflege der anorganischen Chemie im Hochschulunterricht, und zwar nach der präparativen Seite, zukommt, wird gerade in der gegenwärtigen Zeit, in der an die Unterrichtenden so aussergewöhnliche Anforderungen gestellt werden, die Probe für seine Bewährtheit bestehen können. Vielleicht könnte in der nächsten Auflage, da sonst so gründlich auf wichtige Arbeiten und selbständige Publikationen verwiesen ist, in dem Abschnitt über Wasserstoffperoxyd an der Stelle, wo von Autoxydationen die Rede ist, auch das bekannte Buch von Engler und Weissberg genannt werden. Die Ausstattung des Buches verdient ebenfalls vollste Anerkennung. *W. Böttger.*

Die Theorie der Allotropie von Dr. A. Smits, Professor an der Universität Amsterdam. 500 Seiten mit 239 Figuren. Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1921. Preis geh. M. 100.—.

Seit einer Reihe von Jahren bemühen sich der Verfasser des vorliegenden Buches, F. Dolezalek, C. Benedicks, der unterzeichnete Berichterstatter und einige andere Fachgenossen, der alten, durch die Erfolge der kinetischen Hypothese eine Zeit lang zu Unrecht etwas in den Hintergrund gedrängten chemischen Auffassung von der Konsti-

tution fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe wieder zu der ihr zukommenden Stellung zu verhelfen. Hiernach sind — einschliesslich der Elemente — alle Stoffe, ausser idealen Gasen, nicht, wie man häufig behauptet findet, im allgemeinen „monomolekular", sondern Gemische von verschiedenen Stoffen gleicher relativer Zusammensetzung, also isomeren oder hauptsächlich polymeren, und wenn ein Stoff in verschiedenen mehr oder weniger beständigen Formen existieren kann, so sind diese lediglich durch das Mischungsverhältnis der Komponenten unterschieden. Wenn auch noch viel Arbeit zu leisten sein wird, bis die Allgemeinheit von der Wichtigkeit und Einfachheit dieser Auffassung überzeugt ist, so sind doch die Erfolge bereits unverkennbar.

Herr Smits hat sich besonders viel mit ihrer Anwendung auf die Probleme der Allotropie beschäftigt und gibt in dem vorliegenden starken Bande eine zusammenfassende Darstellung seiner theoretischen Auffassung und experimentellen Ergebnisse. Hierbei bedient er sich einer Ausdrucks- und Untersuchungsweise, die hauptsächlich auf der phasentheoretischen Betrachtung beruht. Dem Berichterstatter scheint es dringend nötig zu sein, sich nicht auf diese Betrachtung zu beschränken. Denn die Phasentheorie allein wird, auch wenn man bei trägen Einstellungen von Gleichgewichtszuständen noch die Prinzipien der Reaktionsgeschwindigkeitslehre zu Hilfe nimmt, wohl kaum imstande sein, ein völlig überzeugendes klares Bild der Verhältnisse zu geben; und man sollte deshalb die experimentelle Untersuchung der Zustandseigenschaften — wie z. B. Dichte, Lichtbrechung, Kompressibilität, Dielektrizität usw. — in viel grösserem Umfange auf das Problem anwenden, als das hier geschehen ist.

Auch in Einzelpunkten kann der Berichterstatter nicht überall zustimmen, so z. B. wenn der Verfasser den Begriff der „Scheinassoziation" benutzt, der doch ganz unklar und nur darum geschaffen worden ist, weil man mit rein kinetischen Hypothesen nicht zurecht kam und die chemische Vorstellung der Assoziation zu Hilfe nehmen musste, ohne das offen zugestehen zu wollen. Weiterhin wird wohl auch gelegentlich ein Schluss gezogen, der durch die Tatsachen nicht sicher begründet erscheint, und es kann vielleicht manches, was der Verfasser für bewiesen hält, zukünftiger Kritik nicht Stand halten. Aber mit diesem Vorbehalt wird man doch den Standpunkt des Verfassers als im wesentlichen richtig über kurz oder lang allgemein anerkennen. Ein Haupteinwand jedenfalls, der erhoben worden ist, und den der Verfasser auch bekämpft, ist nicht beweiskräftig. Es ist dies die Behauptung, dass die Röntgenstrahlenanalyse den Molekularbegriff für feste Stoffe unhaltbar mache und man deshalb für diese keine Polymerie annehmen dürfe. Wäre das richtig, so würde allerdings der Theorie des Verfassers der Boden entzogen. Es ist aber nicht richtig, denn niemand hat bewiesen, dass die Röntgenstrahlen auf die Affinität von Atomgruppen zueinander ansprechen müssen, vielmehr ist es wohl denkbar, dass man Strahlen finden wird, die nicht von den sehr stabilen Atomen, sondern von den weniger beständigen Molekulargruppen (Komplexen) abgelenkt oder anderweit merklich beeinflusst werden.

So erscheint die Smitssche Monographie als ein interessantes Werk, das die wissenschaftliche Welt anregen sollte, sich mehr mit dieser wichtigen und fruchtbaren Auffassung von der chemischen Konstitution zu beschäftigen als dies bisher geschehen ist.

Bemerkt sei noch, dass die Ausstattung bezüglich des Drucks und der vielen oft verwickelten Diagramme recht gut ist; auf der andern Seite aber eine sprachliche Überarbeitung wünschenswert gewesen wäre. *C. D.*

Lehrbuch der physiologischen Chemie in Vorlesungen von Emil Abderhalden. I. Teil, vierte, neubearbeitete Auflage, 1920, VIII + 797 Seiten. II. Teil, vierte, vollständig neubearbeitete Auflage, 1921, VIII + 722 Seiten. Urban & Schwarzenberg, Berlin—Wien.

Bei dieser neuen Auflage sind im I. Teil, der „Die organischen Nahrungsstoffe und ihr Verhalten im Zellstoffwechsel“ behandelt an vielen Stellen, die neuen Erfahrungen umgestaltend eingetreten; ihr Einfluss war noch bedeutsamer bei der Behandlung des I. Teils. Dort sind bei den anorganischen Nahrungsstoffen die physiko-chemischen Grundlagen und ihre speziellen Anwendungen dargelegt. Den „bisher unbekannten Nahrungsstoffen mit spezifischen Wirkungen“ ist ein gewichtiger kurzer Abschnitt gewidmet, den Problemen des Stoff- und Kraftwechsels geht der Verfasser eindringlich nach. Zu der grossen Fülle von Tatsachen, die hier gesichtet und beschrieben werden, kommt ein ganz ausserordentlich wertvoller Apparat von Literaturangaben, der bis in kleine Einzelheiten von den älteren Zeiten bis in die jüngste Gegenwart fein ausgebaut worden ist.

Gegenüber einem solchen Werke bleibt dem Referate als hauptsächliche Aufgabe, den allgemeinen Charakter zu kennzeichnen. Ein Lehrbuch kann dem Schüler das ihm Fremde und Neue auf die Weise zugänglich machen wollen, dass es die Tatsachen in eine regelrechte Systematik bringt. Dann wird durch die allgemeine und grundsätzlich ja bekannte Form von vornherein ein schematischer Überblick geboten. Ein symmetrisches Gebilde entsteht, mit dem Vorzuge alles Symmetrischen, durch die Wiederholung gleicher Bestandstücke leicht auffassbar zu sein. Anders wird der Verfasser eines Lehrbuchs verfahren, dem die einzelnen Erscheinungen selbst anschaulich und wesentlich im Vordergrunde seines, und darum auch seiner gedachten Schüler Interesses stehen. Die besondere Anschaulichkeit ersetzt dann das strenge Schema. Die Energie, die im ersten Falle auf die Einordnung und Anpassung des Stoffes unter die gemeinsame Regel verwendet wurde, bleibt hier frei für das Eindringen in die Eigenart der Einzelheiten. Jede dieser Darstellungsarten hat ihre Vorteile; sie sind weniger durch das Stoffgebiet, als durch den Charakter von Lehrendem und Lesendem bedingt. Selbst wenn man die neuere physiologische Chemie für in starker Wandlung begriffen erklärt — welches naturwissenschaftliche Gebiet ist dies heute nicht —, bleibt doch beiden Methoden die Möglichkeit, das „noch nicht“ Gewusste als Problem anzudeuten: sei es aus der Lücke im System, sei es aus dem Mangel an anschaulichem Erklären.

Abderhaldens Lehrbuch ist danach eher der zweiten Art zuzurechnen. Freilich steht das grosse geschlossene System einer physiologischen Chemie im Hintergrunde; aber zunächst erscheint es doch darin als die wichtigere Aufgabe, die einzelnen Fälle nach ihrer Besonderheit zu durchforschen, und gerade vor zu stark schematisierenden Schlüssen und Analogiebildungen wird gewarnt. Aus den tief eindringenden Erörterungen der vielerlei Probleme: etwa beim Diabetes, von der Art der natürlichen Eiweissstoffe, der Rolle des Eisens in der Nahrung, der Frage nach gewissen spezifischen Fermentwirkungen und gar beim Stoff- und Kraftwechsel, geht doch oft der starke Hinweis au noch Unerkanntes hervor. Aber die gelegentliche starke — berechtigte — Skepsis gegen zu rasch geglaubte Entscheidungen kann hier kein Anlass zu dem Schlusse sein, dass dieses Wissen als ein so unvollkommenes im wesentlichen unnütz sei. Vielmehr führt gerade diese kritische Diskussion den Leser in das Leben der Wissenschaft ein, sie regt zur Mitarbeit mindestens bei der Lektüre, erst recht im Experimentieren an. Und es kann als ein Zeichen des Fortschritts in dieser Wissenschaft vermerkt werden, wie mit solcher besonnener Skepsis so viel fruchtbare Arbeit, wie die des Verfassers selbst, geleistet werden konnte.

So stellt das Werk über sein grosses spezielles Material hinaus ein Zeitdokument dar in der Durchdringung der experimentellen Forschung mit Experimentier- und Erkenntniskritik. Man hat Kenntnisse genug gewonnen, um sogar vor dem Schüler zweifeln zu können; man braucht nicht mehr alles für schon erklärt zu halten, um bloss nicht die Freude an der Wissenschaft zu verlieren. Man sieht und bestimmt die Grenzen — ähnlich wie es die Physik in der Relativitätstheorie erreicht hat.

Ein solches Lehrbuch ist freilich weniger auf die Aneignung von Examenswissen, als auf die Erziehung zum Forscher angelegt. Möge sich Abderhaldens Feststellung auch fernerhin bewahrheiten, dass sein Werk ein Lehrbuch auch für Studierende geblieben ist; jedenfalls bietet es noch dem ältesten „Schüler" Wissen und Anregung in Fülle. *Eduard Färber.*

Oedema and Nephritis. Von M. H. Fischer. Dritte erweiterte (englische) Auflage. 922 Seiten. New York, J. Wiley u. Sons.

Fischers Theorie von der Entstehung der Wassersucht im tierischen Körper, die heute auch in Deutschland allen Klinikern wohl bekannt ist, konnte seinerzeit, als seine Lehre zum ersten Male zusammenfassend veröffentlicht wurde, als etwas Bahnbrechendes auf dem Gebiete der angewandten Physiologie begrüsst werden. Zum ersten Male wurde der Wassertransport im Organismus, statt wie es bis dahin üblich war, auf rein mechanische und osmotische Ursachen, auf die durch die Arbeiten der jungen Kolloidchemie begründeten Gesetze der Quellung der Gewebekolloide zurückgeführt, und zwar mit einer durchdachten Konsequenz in der Darstellung, die wir bei den Vertretern der osmotischen Lehre vermissen — aus begreiflichen Ursachen. Ebenso wie es auf anderen Gebieten physiologisch-chemischer Prozesse der Fall war, ging man, ehe Fischer auftrat, über die Tatsache schweigend hinweg, dass der Bestand der organismischen Gebilde nicht aus wahren Molekülen und ihren verdünnten Lösungen besteht, sondern vielmehr aus kolloiden Systemen, Solen und Gallerten, auf die sich die Methoden der klassischen Chemie und die Gesetze der verdünnten Lösungen nicht unmittelbar anwenden lassen.

Die Membranen der Zellen, die Endothelien der Blut- und Lymphgefässe, die sich zwischen den Geweben und den Körperflüssigkeiten ausbreiten, ferner die resorbierende Darmwand usw. sind nicht in einfacher Weise mit halbdurchlässigen Wänden identifizierbar. Aber auch andererseits ist ihre spezifische, im Darm wasserresorbierende, in der Niere wasserausscheidende Tätigkeit, noch nicht befriedigend erklärt, wenn man, wie dies durch eine grosse Zahl von Forschern und Ärzten geschieht, von einer „vitalen Funktion" oder auf eine solche hinausgehenden Eigenschaft dieser membranigen Kolloidgebilde spricht, um das Problem auf diese Weise vitalistisch-mystischen Deutungen auszuliefern. Diese eigenartige Spezifität für Resorption bzw. Sekretion zwingt uns vielmehr mit Fischer zur Annahme, dass der kolloide Aufbau, die an letzteren beteiligten Proteine u. a. Substanzen hinsichtlich ihrer Quellungs- und Entquellungsfähigkeit, deren Zusammenwirkung und Aufeinanderfolge bestimmten physikalisch-chemischen Gesetzen gehorcht, der Träger des spezifischen Verhaltens ist. Der osmotische Druck, der für die Blutbahn, die Lymphe, für den Harn usw. sicher von grosser Bedeutung ist, indem hier tatsächlich der Charakter verdünnter Lösungen vorherrscht, wird in den Geweben und Zellen vorzüglich dem Quellungsdruck Platz machen müssen, der normalerweise durch jene Faktoren reguliert wird, die auch sonst den grössten verändernden Einfluss auf die Quellbarkeit und Entquellbarkeit der Proteine, Kohlehydrate, sogenannter Lipoide usw. besitzen, daher vorzüglich durch Wasserstoff- und Hydroxylionen, ferner Salzionen.

Wenn also **Fischer** der durch Zirkulationsstörungen bzw. Sauerstoffmangel im intermediären Zellstoffwechsel entstehenden Überproduktion an Säuren die wesentlichste Bedeutung für den Quellungszustand der Gewebe in pathologischen Fällen zuschreibt, so findet der physiologisch orientierte Kolloidchemiker darin nichts Auffallendes, da schon die Stagnation der Kohlendioxydausscheidung für die ganze innere Atmungstätigkeit einer Zelle von hemmendem Einfluss sein muss und zu einer Anhäufung von sauren Stoffwechselschlacken führen kann.

Fischers Ödemtheorie, die als typischer Fall des gestörten Wassergleichgewichtes im Organismus dasteht, wurde von einer grossen Anzahl Klinikern, die teils auf dem Boden der osmotischen Lehre, teils auf jenem der geschädigten „Permeabilität" der Kapillarendothelien stehen, mit gemischten Gefühlen empfangen. Die gegen ihn erhobenen Argumente sind, wenn ich vom weniger Erwähnenswertem absehen soll, vorzüglich folgende gewesen: Zunächst müsste man die Anhäufung von Säuren in den Geweben nachweisen können, was nicht gelingt; ferner müsste der Morphologe unter dem Mikroskope die durch Quellung veränderten Gewebe beobachten können.

Der erste dieser Haupteinwände kann bei einiger Kenntnis der Zusammensetzung und chemisch-physikalischen Funktion der Körperbestandteile nur belustigend wirken. Die Säuren liessen sich ja vornehmlich im Blutserum bzw. in der Ödemflüssigkeit, die sich in den Geweben ansammelt, nachweisen. Nun, der Nachweis freier Säuren in den hier in Frage kommenden Mengenverhältnissen dürfte in Gegenwart von Eiweisskörpern, die doch im Serum und in Ödemflüssigkeiten reichlich enthalten sind, kaum gelingen. Ausserdem besitzt ja das Blut ein Karbonat-Phosphatsystem als moderierend wirkende Puffer, die selbst grosse Störungen der Wasserstoffionenkonzentration auszugleichen vermögen und dem Blute seine normale Alkalität rasch wiedergeben. Durch Eintauchen eines blauen Lackmusstreifens werden wir also nicht zum Ziele kommen, und die freie Säure liesse sich erst dann in primitiver Weise nachweisen, wenn alle Puffersysteme zerstört und die Proteine mit Säure abgesättigt worden sind. Dazu aber bedürfte es von letzterer ungeheurer Mengen, auf die gleiche Methode geht auch das Einspritzen von Indikationen in die Gewebe zurück.

Der zweite Einwand, wonach man keine pathologisch-anatomische Veränderung der Gewebe nachzuweisen in der Lage ist, wurde durch Experimente neueren Datums behoben. Es gelang einer Anzahl namhafter Pathologen in Deutschland zu zeigen, dass das durch ödematöse Wasserretention affizierte Gewebe in der Tat gequollen ist, und dass sich im letzteren bzw. in den sogenannten „Gewebsspalten", nicht bloss flüssiges Wasser ansammelt. Die chemische Bindung von Quellungswasser — analog der Bindung von solchem beim Säure- und Alkaliprotein gedacht — steht aber im Mittelpunkt **Fischers** Lehre. Die neue englische Auflage seiner Werke, die nunmehr die früher einzeln behandelten Probleme in einem stattlichen Bande vereinigt enthält, trägt auch der früher durch den Verfassers etwas im Hintergrunde gelassenen Frage Rechnung, woher gerade dieses freie Wasser, das sich in den „Gewebsspalten" ansammelt, stammt. Auch diese Frage sucht **Fischer** rein kolloidchemisch zu lösen, indem er eine Analogie zu dem bei den Gallerten bekannten Vorgange der Synäresis findet. Vielleicht ist dieser Gedanke der — wenigstens teilweisen — Ansammlung dieses infolge Entquellung der vorher chemisch (nicht bloss durch mechanische Imhibition) festgehaltenen Wassers ein ausserordentlich glücklicher und als Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung der **Fischerschen** Lehre besonders geeignet. — Es ist jedenfalls in der medizinisch angewandten Kolloidchemie als ein grosser Schritt nach vorwärts zu verzeichnen, dass es Physiologen und Kliniker der jüngeren Generation allmählich alle zur **Fischerschen**

Lehre hinüberzieht. Es gibt in der Tat eine Anzahl jüngerer Bearbeiter des Ödemproblems, die mit seinen Begriffen flott zu jonglieren beginnen, ohne freilich dem Urheber des Gedankens immer gerecht zu werden. Diesbezüglich teilt Fischer das Schicksal anderer origineller Köpfe. Freilich, mit dem Jonglieren allein ist es nicht getan, und wenn statt Begriffen, wie „Katalyse", „Wasserstoffionenkonzentration" usw. in Bälde die „Quellung" zu einem neuen Tummelplatz von Hypothesen verlegener Empiriker wird, so ist für die wirkliche Forschung in der Medizin wenig gewonnen. Gerade das Werk Fischers muss jeden Mediziner aufs neue überzeugen, wie unentbehrlich die naturwissenschaftliche Durchbildung neben der traditionellen morphologischen ist, dass beide koordiniert beisammen zu stehen haben!

Besonders sei noch hervorgehoben, dass die neue Auflage von Fischers Ödem und Nephritis eine Neuordnung des ganzen Gegenstandes gebracht hat, und dass im Rahmen der letzteren als neuer Hauptabschnitt die Wasserresorption und -sekretion erscheint. Es ist zu wünschen, dass sich das Werk bei uns möglichst viele neue Leser erwirbt! *A. Fodor.*

Werkstoffe. Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile. Unter Mitwirkung zahlreicher fachwissenschaftlicher Mitarbeiter herausgegeben von Professor Dr. Paul Krais. Erster Band A—F. 529 Seiten. Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1921. Preis geh. M. 90.—.

„Werkstoffe im Sinne des Handwörterbuchs sind: Alle natürlichen und zubereiteten technischen Stoffe, welche die Materie oder materielle Teile einer Ware des Grosshandels bilden, gleichviel ob sie künstlich geformt sind oder nicht.

Ausgenommen sind: Ess-, Trink-, Genuss- und Arzneiwaren, Pflanzen und Tiere, Futter-, Dünge-, Würz- und Riechstoffe, kosmetische Mittel, Kleidung und Schuhwerk, Hausrat, Schmuck-, Kunst- und Luxusgegenstände."

Nach dieser prinzipiellen Definition ist das Schema des neuen grossen Werkes entworfen, für das sich dem Herausgeber viele Mitarbeiter zur Verfügung gestellt haben, die grossenteils als Autoritäten ihres Faches bekannt sind. Das Schema der Behandlung jedes Stoffes umfasst Namen, chemische Natur, Morphologie, thermische Eigenschaften und Dichte, mechanisch-thermische, optische, elektrische und magnetische und andere physikalische Eigenschaften, chemisches Verhalten, physiologische Eigenschaften, Materialprüfung, Technologie, Warenkunde, Volkswirtschaftliches und Literatur.

Der vorliegende erste Band, welcher von A bis F reicht, enthält von umfangreichen Artikeln u. a. Alkohole, Aluminium, Ammoniumderivate, Asphalt, Barium, Blei, Brennstoffe, Chlor, Desinfektionsmittel, Eisen und Stahl, Eiweiss, Farbstoffe, Fette und Öle, Firnisse.

Kritische Besprechung so verschiedenen Materials ist natürlich hier nicht möglich; Stichproben erwecken einen so günstigen Eindruck, dass man den weiteren Bänden mit grossen Hoffnungen entgegensehen darf. *C. D.*
